

# **Modellierung der Ausscheidungsbildung in hochmanganhaltigen Stählen**

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften, Abteilung Maschinenbau und  
Verfahrenstechnik der  
Universität Duisburg-Essen

zur Erlangung des akademischen Grades  
eines  
Doktors der Ingenieurwissenschaften  
Dr.-Ing.  
genehmigte Dissertation

von  
Christoph Schwanke  
aus  
Oberhausen

Gutachter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Rüdiger Deike  
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Karl-Heinz Spitzer  
Tag der mündlichen Prüfung: 29.03.2016

---

In jeder Schwierigkeit lebt die Möglichkeit.  
-Albert Einstein

Für Opa

---

## Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen des RFCS-Projektes "Precipitation in High Manganese Steels" (RFSR-CT-2010-00018) bei der ThyssenKrupp Steel Europe AG. Ich danke allen Projektbeteiligten für die gute Zusammenarbeit und die Diskussionen zum Thema. Dank gebührt auch der ThyssenKrupp Steel Europe AG, für die Ermöglichung der Arbeit.

Bei Herrn Prof. Dr. Ing. R. Deike möchte ich mich herzlich für die Betreuung der Arbeit als Erstreferent bedanken. Die Treffen und Diskussionen im Verlauf der Promotion haben stets hilfreiche Denkanstöße gegeben.

Herrn Prof. Dr. Ing. K.-H. Spitzer danke ich für die Übernahme des Amtes des Zweitreferenten.

Den Herren Dr. K. Khlopkov, G. Paul und Dr. T. Pretorius möchte ich für die unternehmensseitige Unterstützung bei der Arbeit danken. Regelmäßige Gesprächsrunden waren hilfreich, bei der Lösung der Aufgabenstellung. Vor allem die fachlichen Diskussionen mit den Herren Khlopkov und Paul ergaben oftmals neue Ideen zur Modellierung.

Ich möchte an dieser Stelle besonderen Dank an Herrn Dr. K. Khlopkov aussprechen, für die Möglichkeit sein Simulationsmodell als Grundlage für meine Forschungen zu verwenden.

Dem Laborpersonal der ThyssenKrupp Steel Europe AG, insbesondere Frau A. Roßmüller, möchte ich für die gute Zusammenarbeit und die Geduld beim Präparieren und Untersuchen der vielen Proben danken.

Zuletzt möchte ich noch meiner Familie und meiner Freundin danken, die mich während der Doktorandenzeit stets unterstützt haben und die Geduld hatten, mir bei der Vorbereitung von Vorträgen als Probezuhörer zur Seite zu stehen.

---

## Kurzfassung

Diese Arbeit behandelt die Thematik der Ausscheidungsbildung in hochmanganhaltigen Stählen. Dabei wird der Fokus auf die Modellierung des Ausscheidungsprozesses gelegt, der maßgeblich von der Zusammensetzung des Materials, sowie von der thermischen und mechanischen Behandlung des Stahls abhängt. Da hochmanganhaltiger Stahl sehr interessante Eigenschaften, wie ein hohes Verfestigungspotential bei gleichzeitig guten Zähigkeitswerten aufweist, besteht neben dem wissenschaftlichen, auch ein wirtschaftliches Interesse, diesen Werkstoff genauer zu untersuchen. Durch die Steuerung des Ausscheidungsprozesses wird eine Erhöhung der Streckgrenze erzielt, die den Übergang zum plastischen Werkstoffverhalten markiert.

Ziel der Arbeit ist es, ein physikalisches Modell der Ausscheidungsbildung zu erstellen, das den Prozess möglichst ohne die Verwendung von empirischen Werten abbildet. Dadurch wird erreicht, dass das Modell durch geringe Anpassungen auch auf weitere Werkstoffgruppen ausgeweitet werden kann.

Das Modell benutzt die Daten der thermodynamischen Berechnungssoftware ThermoCalc, um den Gleichgewichtszustand der Werkstoffe berechnen zu können. Die Modellierungsergebnisse werden mit Ergebnissen aus verschiedenen Ausscheidungsversuchen verglichen, so dass das Modell damit verifiziert werden kann.

Diese Dissertation entstand im Rahmen des RFCS-Projektes "Precipitation in high manganese steels" [1]. Auszüge wurden bereits auf der HMnS-Konferenz in Aachen präsentiert [2].

## Abstract

This thesis deals with the topic of precipitation in high-manganese steels. Focus is set on the modelling of the precipitation process, which depends mainly on the composition of the material, as well as on the thermal and mechanical treatment. The great properties of high-manganese steels, like a huge strain hardening potential in combination with excellent ductility, qualify this material as an interesting choice for further investigations. Meanwhile there are economic factors which also set the focus on the development of this material.

By controlling the precipitation process during all stages of production it is possible to increase the low yield strength of the material. Therefore a physical based model will be developed in this thesis, which is able to forecast the precipitation state using only a small number of empirical variables.

The usage of a physical model enables oncoming scientist to adapt the model to more material groups.

To calculate a precipitation reaction, a high amount of thermodynamic data is necessary. ThermoCalc is used to provide this information.

The results of the simulation are compared to the results of various precipitation experiments. A good agreement is shown in most of the cases.

This thesis was developed in terms of the RFCS-project "Precipitation in high manganese steels" [1]. Some aspects of the thesis were presented at the HMnS-conference in Aachen [2].



---

## Abkürzungen

| <b>Abkürzung</b> | <b>Bedeutung</b>                               |
|------------------|--|
| AMMR             | ArcelorMittal Metz Research                    |
| CEIT             | Centro de Estudios e Investigaciones Técnicas  |
| DESY             | Deutsches Elektronen Synchrotron               |
| EELS             | Electron Energy Loss Spectroscopy              |
| EDX              | Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy           |
| FCC              | Face-centered cubic (kubisch flächenzentriert) |
| FIB              | Focussed Ion Beam                              |
| HEMS             | High Energy Materials Science                  |
| HiMn             | High Manganese (Hoch-Mangan)                   |
| HMnS             | High Manganese Steel (Konferenz)               |
| HSLA             | High Strength Low Alloy                        |
| ICP-MS           | Inductively Coupled Plasma Mass-Spectroscopy   |
| IF               | Interstitial free                              |
| kfz              | Kubisch-flächenzentriert                       |
| KB               | Keimbildung                                    |
| kKT              | Klassische Keimbildungstheorie                 |
| RFCS             | Research Fund for Coal and Steel               |
| SAD              | Selected Area Diffraction                      |
| SANS             | Small Angle Neutron Scattering                 |
| SAXS             | Small Angle X-Ray Scattering                   |
| SE-AG            | (ThyssenKrupp) Steel Europe AG                 |
| SFE              | Stapelfehlerenergie                            |
| (S)TEM           | (Scanning) Transmission Electron Microscopy    |
| SULC             | Super-Ultralow carbon                          |
| TCFE             | ThermoCalc Fe Datenbank (Eisenlegierungen)     |
| TKSE             | Bezeichnung für SE-AG Versuchslegierungen      |
| TWIP             | Twinning Induced Plasticity                    |
| WDX              | Wavelength Dispersive X-Ray Spectroscopy       |
| XRD              | X-Ray Diffraction (Röntgendiffraktometrie)     |
| ZSTE             | Mikrolegierter höchstfester Stahl              |

# Formelzeichen

| Symbol        | Bedeutung                                 | Einheit                                |
|---------------|---|--|
| $A$           | Fläche                                    | $[m^2]$                                |
| $a_i$         | Aktivität der Spezies i                   | $[-]$                                  |
| $a, b, c$     | Gitterkonstanten des Kristalls            | $[m]$                                  |
| $B$           | Ratenkonstante (Avrami)                   | $[-]$                                  |
| $b$           | Burgers Vector                            | $[nm]$                                 |
| $\beta^*$     | Andockrate an der Keimoberfläche          | $[\frac{1}{s}]$                        |
| $c_i$         | Konzentration der Spezies i               | $[\frac{mol}{m^3}]$                    |
| $d$           | Durchmesser                               | $[m]$                                  |
| $D_i$         | Diffusionskoeffizient der Spezies i       | $[\frac{m^2}{s}]$                      |
| $\delta$      | Unterschied zwischen Gitterkonstanten     | $[-]$                                  |
| $\delta_{KB}$ | Breite einer Korngrenze                   | $[nm]$                                 |
| $G$           | Freie Enthalpie                           | $[\frac{J}{mol}]$                      |
| $\Delta G$    | Änderung der freien Enthalpie             | $[\frac{J}{m^3}]$                      |
| $E_b$         | Bindungsenergie an eine Korngrenze        | $[J]$                                  |
| $E_i$         | Elastizitätsmodul der Spezies i           | $[\frac{N}{m^2}]$                      |
| $E_{sol}$     | Lösungsenthalpie der Ausscheidungsbildner | $[\frac{J}{mol}]$                      |
| $\gamma$      | Oberflächenenergie (einer Grenzfläche)    | $[\frac{J}{m^2}]$                      |
| $\Gamma$      | Sprungfrequenz                            | $[\frac{1}{s}]$                        |
| $h$           | Höhe                                      | $[m]$                                  |
| $J$           | Keimbildungsrate                          | $[\frac{1}{m^3 \cdot s}]$              |
| $J_i$         | Diffusionsstromdichte der Komponente i    | $[\frac{mol}{m^2 \cdot s}]$            |
| $K$           | Gleichgewichtskonstante                   | $[-]$                                  |
| $k$           | Boltzmann-Konstante                       | $1,38065 \cdot 10^{-23} [\frac{J}{K}]$ |
| $k$           | Anpassungsfaktor für Ashby Formel         | $[-]$                                  |
| $k_{YS}$      | Verfestigungsfaktor                       | $[-]$                                  |
| $K, L$        | Morphologiefaktoren                       | $[-]$                                  |
| $\lambda$     | Sprungweite                               | $[m]$                                  |
| $\lambda$     | Übersättigungsfunktion                    | $[-]$                                  |
| $M_i$         | Molare Masse der Spezies i                | $[\frac{g}{mol}]$                      |
| $M$           | Korngrenzenmobilität                      | $[-]$                                  |
| $m$           | Masse                                     | $[kg]$                                 |
| $n_i$         | Stoffmenge der Spezies i                  | $[mol]$                                |
| $n$           | Avrami-Exponent                           | $[-]$                                  |
| $n_s$         | Anzahl Atome auf der Grenzfläche          | $[\frac{1}{m^2}]$                      |
| $N$           | Anzahl Keimbildungsstellen                | $[\frac{1}{m^3}]$                      |
| $N_c$         | Anzahl Versetzungsknoten                  | $[\frac{1}{m^3}]$                      |
| $N_v$         | Anzahl Atome pro Volumeneinheit           | $[\frac{1}{m^3}]$                      |
| $N_{prec}$    | Anzahl Ausscheidungen                     | $[\frac{1}{m^3}]$                      |
| $N_A$         | Avogadrozahl                              | $[6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{mol}]$  |
| $N_{part}$    | Partikeldichte                            | $[\frac{1}{\mu m^2}]$                  |
| $\nu$         | Querkontraktionszahl                      | $[-]$                                  |
| $\nu$         | Schwingungsfrequenz (Debye-Frequenz)      | $[s^{-1}]$                             |
| $\mu_{Phase}$ | Schubmodul einer Phase                    | $[\frac{N}{m^2}]$                      |
| $\mu_i$       | Chemische Potential der Spezies i         | $[-]$                                  |

---

|                   |  |  |
|-------------------|--|--|
| $p$               | Druck                                      | $\left[\frac{N}{m^2}\right]$                 |
| $\varphi$         | Umformgrad                                 | $[-]$  |
| $\dot{\varphi}$   | Umformgeschwindigkeit                      | $\left[\frac{1}{s}\right]$                   |
| $\Phi$            | Durchmesser                                | $[m]$  |
| $Q_i$             | Aktivierungsenergie der Spezies i          | $[J]$  |
| $R$               | Gaskonstante                               | $8,31446 \left[\frac{J}{mol \cdot K}\right]$ |
| $r$               | Radius                                     | $[m]$  |
| $\rho$            | Versetzungsdichte                          | $\left[\frac{m}{m^3}\right]$                 |
| $\sigma$          | Spannung                                   | $\left[\frac{N}{m^2}\right]$                 |
| $\sigma$          | Standardabweichung                         | wie Bezugsgröße                              |
| $T$               | (Absolute) Temperatur                      | $[K]/[^\circ C]$                             |
| $t$               | Zeit                                       | $[s]$  |
| $t_{0,5}$         | Entfestigungszeit                          | $[s]$  |
| $\tau$            | Inkubationszeit                            | $[s]$  |
| $\Theta$          | Benetzungswinkel                           | $[rad]$                                      |
| $V$               | Volumen                                    | $[m^3]$                                      |
| $V_a$             | Aktivierungsvolumen                        | $[m^3]$                                      |
| $v_i, v_{mol,i}$  | Molares Volumen der Spezies i              | $\left[\frac{m^3}{mol}\right]$               |
| $w_i$             | Gewichtsanteil der Spezies i               | $[Gew. - \%]$                                |
| $x_i$             | Molenbruch der Spezies i                   | $[-]$  |
| $y_i$             | Stöchiometriefaktor von Element i          | $[-]$  |
| $X_{Bezeichnung}$ | Anteil gemäß Bezeichnung                   | $[-]$  |
| $YS$              | Yield Strength (Zugfestigkeit)             | $\left[\frac{N}{m^2}\right]$                 |
| $z_s$             | Anzahl atomarer Bindungen über Grenzfläche | $[-]$  |
| $Z$               | Zeldovich-Faktor                           | $[-]$  |
| $Z_L$             | Gitterkoordinationszahl                    | $[-]$  |

# Inhaltsverzeichnis

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>Motivation und Einleitung</b>                                   | <b>2</b>  |
| <b>2</b> | <b>Hochmanganhaltige Stähle - Einordnung und Eigenschaften</b>     | <b>4</b>  |
| 2.1      | Einordnung und Eigenschaften . . . . .                             | 4         |
| 2.1.1    | Einfluss verschiedener Mikrolegierungselemente . . . . .           | 5         |
| 2.1.2    | Streckgrenze . . . . .   | 6         |
| 2.1.3    | Warmzähigkeit . . . . .  | 7         |
| 2.1.4    | Wasserstoffversprödung . . . . .                                   | 9         |
| 2.2      | Kristallstruktur und Gefüge . . . . .                              | 9         |
| 2.3      | Twinning Induced Plasticity (TWIP-Effekt) . . . . .                | 13        |
| <b>3</b> | <b>Grundlagen</b>  | <b>15</b> |
| 3.1      | Keimbildungstheorie . . . . .                                      | 15        |
| 3.1.1    | Klassische Keimbildungstheorie . . . . .                           | 16        |
| 3.2      | Diffusion im Kristall und thermodynamische Berechnungen . . . .    | 21        |
| 3.2.1    | Diffusionsprozesse im Kristall . . . . .                           | 21        |
| 3.2.2    | Thermodynamische Berechnungen von Ausscheidungsprozessen . . . . . | 22        |
| 3.2.3    | Funktionsweise von Thermocalc . . . . .                            | 24        |
| 3.3      | Löslichkeitsprodukte . . . . .                                     | 26        |
| 3.3.1    | Anwendung der Löslichkeitsprodukte . . . . .                       | 27        |
| <b>4</b> | <b>Modellansätze zur Simulation von Ausscheidungsprozessen</b>     | <b>29</b> |
| 4.1      | Modelle nach Saito und Liu . . . . .                               | 29        |
| 4.1.1    | Wachstumskinetik . . . . .   | 30        |
| 4.2      | Modell nach Wang . . . . .   | 30        |
| 4.2.1    | Thermodynamik . . . . .  | 31        |
| 4.2.2    | Keimbildung und Kinetik . . . . .                                  | 32        |
| 4.2.3    | Keimbildungsrate im stationären Zustand . . . . .                  | 33        |
| 4.2.4    | Keimwachstum . . . . .   | 34        |
| 4.3      | Modell nach Okaguchi . . . . .                                     | 35        |
| 4.3.1    | Struktur des Modells . . . . .                                     | 35        |
| 4.3.2    | Thermodynamisches Modell . . . . .                                 | 36        |
| 4.3.3    | Keimbildung und Keimwachstum . . . . .                             | 37        |
| 4.3.4    | Erholungs- und Rekristallisationsmodell . . . . .                  | 39        |
| 4.4      | Modell nach Maugis und Gouné . . . . .                             | 39        |
| 4.4.1    | Physikalische Annahmen . . . . .                                   | 40        |
| 4.4.2    | Gleichungen des Modells . . . . .                                  | 40        |
| 4.5      | Weitere Modelle . . . . .  | 44        |

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>5</b> | <b>Versuche zur Charakterisierung der Werkstoffeigenschaften</b>                  | <b>46</b> |
| 5.1      | Erzeugung des Materials . . . . .   | 46        |
| 5.1.1    | Erzeugung von Probenkörpern . . . . .   | 47        |
| 5.2      | Versuchsverfahren . . . . .   | 47        |
| 5.2.1    | Dilatometerversuche . . . . .   | 48        |
| 5.2.2    | Isotherme Glühversuche . . . . .  | 50        |
| 5.2.3    | Mikroskopische Untersuchungen . . . . .   | 51        |
| 5.2.4    | Auflösungsuntersuchung . . . . .  | 51        |
| 5.2.5    | SANS-Untersuchungen . . . . .   | 53        |
| 5.2.6    | SAXS-Untersuchungen . . . . .   | 55        |
| <b>6</b> | <b>Versuchsauswertungen</b>   | <b>56</b> |
| 6.1      | Glühversuche . . . . .  | 56        |
| 6.2      | Auflösungsuntersuchungen . . . . .  | 58        |
| 6.2.1    | Kalibrierungsmessung . . . . .  | 58        |
| 6.2.2    | Vorversuche . . . . .   | 58        |
| 6.3      | Dilatometerversuche . . . . .   | 60        |
| 6.3.1    | Ergebnisse der Entfestigungsversuche . . . . .                                    | 60        |
| 6.3.2    | Größenverteilung und Ausscheidungsflächendichte . . . . .                         | 62        |
| 6.4      | SANS-Vorversuch . . . . .   | 68        |
| 6.4.1    | TEM-Untersuchung der SANS-Proben . . . . .  | 69        |
| 6.4.2    | Testmessung einer Probe . . . . .   | 70        |
| <b>7</b> | <b>Ausscheidungsmodell für hochmanganhaltige Stähle</b>                           | <b>71</b> |
| 7.1      | Validierung der thermodynamischen Daten . . . . .                                 | 71        |
| 7.1.1    | Untersuchung der Kohlenstoffaktivitäten im<br>System Fe-Mn-C . . . . .            | 72        |
| 7.1.2    | Berechnung der chemischen Triebkraft . . . . .                                    | 73        |
| 7.2      | Vergleich verschiedener thermodynamischer Datenbanken . . . . .                   | 77        |
| 7.2.1    | Daten der Niobvariante TKSE13 . . . . .   | 77        |
| 7.2.2    | Daten der Vanadiumvariante TKSE15 . . . . .                                       | 80        |
| 7.3      | Aufbau des Ausscheidungsmodells . . . . .   | 83        |
| 7.3.1    | Die ThermoCalc-Schnittstelle . . . . .  | 84        |
| 7.3.2    | Berechnung der Freien Nukleationsenthalpie . . . . .                              | 85        |
| 7.3.3    | Nukleationsmodell . . . . .   | 85        |
| 7.3.4    | Wachstums- und Vergrößerungsmodell . . . . .                                      | 87        |
| 7.3.5    | Massenbilanz . . . . .  | 88        |
| 7.3.6    | Oberflächenenergie . . . . .  | 89        |
| 7.3.7    | Entfestigungsmodell für hochmanganhaltigen Stahl . . . . .                        | 91        |
| 7.3.8    | Hilfsgrößen für die Ausscheidungssimulation . . . . .                             | 93        |
| <b>8</b> | <b>Validierung der Simulationsdaten</b>   | <b>94</b> |
| 8.1      | Vergleich der Daten aus TEM-Untersuchungen mit der Simulation . . . . .           | 94        |
| 8.1.1    | Zeit-Temperaturverhalten der Versuchsmaterialien . . . . .                        | 94        |
| 8.1.2    | Größenverteilung der Ausscheidungen im Versuch und in<br>der Simulation . . . . . | 104       |
| 8.1.3    | Ausgeschiedener Volumenanteil . . . . .   | 111       |
| 8.2      | Validierung der isothermen Simulation . . . . .                                   | 119       |

|          |   |            |
|----------|---|------------|
| 8.3      | Validierung des Entfestigungsmodells . . . . .                    | 121        |
| 8.3.1    | TKSE 13 - Nb . . . . .  | 121        |
| 8.3.2    | TKSE 16 - V . . . . .   | 122        |
| 8.4      | Einflüsse der wichtigsten Größen auf den Simulationsverlauf . . . | 123        |
| <b>9</b> | <b>Zusammenfassung und Perspektive</b>                            | <b>125</b> |
| 9.1      | Zusammenfassung . . . . .   | 125        |
| 9.2      | Perspektive . . . . .   | 126        |
| <b>A</b> | <b>Anhang</b>   | <b>128</b> |
| A.1      | Entfestigungsdaten . . . . .                                      | 128        |
| A.2      | Größenverteilung der Ausscheidungen . . . . .                     | 130        |
| A.2.1    | TKSE 6 - Nb . . . . .   | 130        |
| A.2.2    | TKSE 8 - V . . . . .  | 132        |
| A.2.3    | TKSE 14 - Nb . . . . .  | 136        |
| A.2.4    | TKSE 15 - V . . . . .   | 138        |
| A.3      | Validierung der Entfestigungsdaten . . . . .                      | 140        |
| A.3.1    | TKSE 6 - Nb . . . . .   | 140        |
| A.3.2    | TKSE 8 - V . . . . .  | 141        |
| A.3.3    | TKSE 14 - Nb . . . . .  | 143        |
| A.3.4    | TKSE 15 - V . . . . .   | 144        |
|          | <b>Literaturverzeichnis</b>                                       | <b>145</b> |

# Abbildungsverzeichnis

|      |   |    |
|------|---|----|
| 1.1  | Bruchdehnung und Zugfestigkeit einiger Werkstoffe im Vergleich [3]  | 2  |
| 2.1  | Zusammenhang zwischen der mittleren Korngröße und der Streckgrenze eines austenitischen Stahles mit 22 Gew.-% Mangan [4]  | 6  |
| 2.2  | Auswirkung des Titangehaltes auf die Streckgrenze hochmanganhaltiger Stähle. [4]  | 7  |
| 2.3  | Auswirkung verschiedener Mikrolegierungselemente auf die Streckgrenze [4]   | 8  |
| 2.4  | Verringerung der Probenfläche in Abhängigkeit der Halte-/und Versuchstemperatur [5]   | 9  |
| 2.5  | Lichtmikroskopische Aufnahme der Stähle TKSE 4 (a) und TKSE 11 (b) nach der Langzeitglühung von 196h bei 500°C  | 10 |
| 2.6  | Übersichtsdarstellung einer Dilatometerprobe aus TKSE 6, behandelt bei 950 °C   | 11 |
| 2.7  | Übersichtsdarstellung einer Dilatometerprobe aus TKSE 15, behandelt bei 850 °C  | 12 |
| 2.8  | TEM Aufnahmen eines Kohlenstoffausziehabdrucks von TKSE 6 bei 950 °C, gehalten für 3600 s   | 12 |
| 2.9  | TEM Aufnahmen eines Kohlenstoffausziehabdrucks von TKSE 15 bei 850 °C, gehalten für 1000 s  | 13 |
| 2.10 | Schematische Darstellung eines Stapelfehlers im kfz-Kristall [6]  | 14 |
| 2.11 | Zwillingsgrenze im kfz-Kristall [6]   | 14 |
| 3.1  | Verläufe der Freien Enthalpien zur Bildung eines Keimes. Der kritische Radius ist mit der gestrichelten Linie markiert  | 17 |
| 3.2  | Binäre Mischung aus A und B mit eingezeichnetem Abkühlpfad. Aus der Schmelze scheidet sich zunächst die $\alpha$ -Phase aus.                                    | 18 |
| 3.3  | Verschiedene Grade der Kohärenz an Phasengrenzen [6]  | 19 |
| 3.4  | Bildung einer Ausscheidung $\beta$ in der Matrix $\alpha$ . Der Benetzungswinkel ist der Proportionalitätsfaktor zwischen homogener und heterogener Keimbildung | 20 |
| 3.5  | Gleichgewichtslagen von 3 verschiedenen Legierungen im fiktiven System  | 24 |
| 3.6  | Verlauf der Löslichkeitsprodukte für Niobnitrid (a), Niobcarbid (b), Titanitrid (c), Titancarbid (d), Vanadiumnitrid (e) und Vanadiumcarbid (f)                 | 28 |
| 4.1  | Struktur des Modells nach [7]   | 36 |
| 4.2  | Enthalpieverläufe für verschiedene Keimbildungsorte nach [7]  | 37 |

|      |   |    |
|------|---|----|
| 5.1  | Schematischer Ablauf der Dilatometerversuche. (a) Doppelschlagversuch; (b) Spannungsrelaxation . . . . .  | 48 |
| 5.2  | Auflösungsverfahren des Projektpartners ArcelorMittal Research (Metz) [8] . . . . .   | 52 |
| 5.3  | Auflösungsverfahren der ThyssenKrupp Steel Europe AG [8] . . . .  | 53 |
| 5.4  | Schematische Darstellung des SANS-Experiments (Grafik aus [9])  | 54 |
| 5.5  | Ablaufschema des Versuchsprogramms zur Erstellung der SANS Proben . . . . .   | 55 |
| 6.1  | Diffusionsprofil für Folie 2 und Stahl TKSE2 bei 800°C für C . . .  | 56 |
| 6.2  | Diffusionsprofil für Folie 2 und Stahl TKSE2 bei 1200°C für C . .   | 57 |
| 6.3  | Schematische Darstellung eines Spannungs-Dehnungsdiagrammes zur Berechnung des Entfestigungsverhaltens . . . . .  | 60 |
| 6.4  | Entfestigungsdaten der ersten Versuchsstähle bei 950 °C . . . . .   | 61 |
| 6.5  | Entfestigungsdaten der zweiten Versuchsreihe bei 900 °C . . . . .   | 62 |
| 6.6  | Zusammensetzung der Dilatometerproben für die Ausscheidungsuntersuchung . . . . .   | 63 |
| 6.7  | Temperaturverlauf beim HDS-V40 Versuch . . . . .  | 68 |
| 6.8  | Übersichtsbild aus dem Randbereich der SANS-Probe . . . . .   | 69 |
| 6.9  | Entwicklung der Ausscheidungen in der SANS-Probe . . . . .  | 69 |
| 7.1  | Verläufe der Kohlenstoffaktivitäten in FeXC im Vergleich.<br>a) 0,002%C b) 0,2%C . . . . .  | 72 |
| 7.2  | Verläufe der Kohlenstoffaktivitäten in FeMnXC im Vergleich.<br>a) 0,002%C b) 0,02%C . . . . .   | 73 |
| 7.3  | Verläufe der Kohlenstoffaktivitäten in Fe20MnXC im Vergleich.<br>a) 0,002%C b) 0,02%C . . . . .   | 73 |
| 7.4  | Vergleich der berechneten Freien Bildungsenthalpien der Ausscheidungsphase mit den zugehörigen stöchiometrischen Daten aus ThermoCalc für TKSE 13 . . . . . | 75 |
| 7.5  | Vergleich der berechneten Freien Bildungsenthalpien der Ausscheidungsphase mit den zugehörigen stöchiometrischen Daten aus ThermoCalc für TKSE 15 . . . . . | 76 |
| 7.6  | Vergleich der Freien Bildungsenthalpie der Stahlvariante TKSE13   | 77 |
| 7.7  | Vergleich der Phasenanteile der Stahlvariante TKSE13 . . . . .  | 78 |
| 7.8  | Vergleich der Stöchiometrie der Stahlvariante TKSE13 (substitutionell) . . . . .  | 78 |
| 7.9  | Vergleich der Stöchiometrie der Stahlvariante TKSE13 (interstitiell)  | 79 |
| 7.10 | Vergleich der Freien Bildungsenthalpie der Stahlvariante TKSE15   | 80 |
| 7.11 | Vergleich der Phasenanteile der Stahlvariante TKSE15 . . . . .  | 81 |
| 7.12 | Vergleich der Stöchiometrie der Stahlvariante TKSE15 (substitutionell) . . . . .  | 81 |
| 7.13 | Vergleich der Stöchiometrie der Stahlvariante TKSE15 (interstitiell)  | 82 |
| 7.14 | Aufbau des Ausscheidungsmodells . . . . .   | 83 |
| 8.1  | TKSE 6: Ausscheidungsentwicklung bei 950 °C . . . . .   | 95 |
| 8.2  | TKSE 6: Ausscheidungsentwicklung bei 900 °C . . . . .   | 96 |
| 8.3  | TKSE 8: Ausscheidungsentwicklung bei 950 °C . . . . .   | 97 |
| 8.4  | TKSE 8: Ausscheidungsentwicklung bei 900 °C . . . . .   | 98 |



|      |  |     |
|------|--|-----|
| 8.5  | TKSE 8: Ausscheidungsentwicklung bei 850 °C . . . . .  | 98  |
| 8.6  | TKSE 13: Ausscheidungsentwicklung bei 950 °C . . . . .   | 99  |
| 8.7  | TKSE 13: Ausscheidungsentwicklung bei 900 °C . . . . .   | 100 |
| 8.8  | TKSE 14: Ausscheidungsentwicklung bei 950 °C . . . . .   | 101 |
| 8.9  | TKSE 14: Ausscheidungsentwicklung bei 900 °C . . . . .   | 101 |
| 8.10 | TKSE 15 bei 900 °C . . . . .   | 102 |
| 8.11 | TKSE 15 bei 850 °C . . . . .   | 102 |
| 8.12 | TKSE 16 bei 900 °C . . . . .   | 103 |
| 8.13 | TKSE 16 bei 850 °C . . . . .   | 103 |
| 8.14 | TKSE 13 bei 950 °C 10 Sekunden Haltezeit . . . . .   | 105 |
| 8.15 | TKSE 13 bei 950 °C 100 Sekunden Haltezeit . . . . .  | 105 |
| 8.16 | TKSE 13 bei 950 °C 1000 Sekunden Haltezeit . . . . .   | 106 |
| 8.17 | TKSE 13 bei 950 °C 3600 Sekunden Haltezeit . . . . .   | 106 |
| 8.18 | TKSE 13 bei 900 °C 10 Sekunden Haltezeit . . . . .   | 107 |
| 8.19 | TKSE 13 bei 900 °C 100 Sekunden Haltezeit . . . . .  | 107 |
| 8.20 | TKSE 13 bei 900 °C 1000 Sekunden Haltezeit . . . . .   | 108 |
| 8.21 | TKSE 13 bei 900 °C 10000 Sekunden Haltezeit . . . . .  | 108 |
| 8.22 | TKSE 16 bei 850 °C 100 Sekunden Haltezeit . . . . .  | 109 |
| 8.23 | TKSE 16 bei 850 °C 10000 Sekunden Haltezeit . . . . .  | 109 |
| 8.24 | TKSE 16 bei 900 °C 100 Sekunden Haltezeit . . . . .  | 110 |
| 8.25 | TKSE 16 bei 900 °C 10000 Sekunden Haltezeit . . . . .  | 110 |
| 8.26 | TKSE 6: Volumenanteil bei 950 °C . . . . .   | 112 |
| 8.27 | TKSE 6: Volumenanteil bei 900 °C . . . . .   | 112 |
| 8.28 | TKSE 8: Volumenanteil bei 950 °C . . . . .   | 113 |
| 8.29 | TKSE 8: Volumenanteil bei 900 °C . . . . .   | 114 |
| 8.30 | TKSE 8: Volumenanteil bei 850 °C . . . . .   | 114 |
| 8.31 | TKSE 13: Volumenanteil bei 950 °C . . . . .  | 115 |
| 8.32 | TKSE 13: Volumenanteil bei 900 °C . . . . .  | 115 |
| 8.33 | TKSE 14: Volumenanteil bei 950 °C . . . . .  | 116 |
| 8.34 | TKSE 14: Volumenanteil bei 900 °C . . . . .  | 116 |
| 8.35 | TKSE 15: Volumenanteil bei 900 °C . . . . .  | 117 |
| 8.36 | TKSE 15: Volumenanteil bei 850 °C . . . . .  | 117 |
| 8.37 | TKSE 16: Volumenanteil bei 900 °C . . . . .  | 118 |
| 8.38 | TKSE 16: Volumenanteil bei 850 °C . . . . .  | 118 |
| 8.39 | TKSE 8: Ausscheidungsbeginn bei einem Umformgrad von<br>0,36, leere Symbole: ausscheidungsfrei . . . . . | 119 |
| 8.40 | TKSE 8: Ausscheidungsbeginn ohne Umformung, leere Symbole:<br>ausscheidungsfrei . . . . .                | 120 |
| 8.41 | TKSE 13: Entfestigungskinetik bei 950 °C . . . . .   | 121 |
| 8.42 | TKSE 13: Entfestigungskinetik bei 900 °C . . . . .   | 122 |
| 8.43 | TKSE 16: Entfestigungskinetik bei 900 °C . . . . .   | 122 |
| 8.44 | TKSE 16: Entfestigungskinetik bei 850 °C . . . . .   | 123 |
| A.1  | Entfestigungsdaten der zweiten Versuchsreihe bei 950 °C . . . . .  | 128 |
| A.2  | Entfestigungsdaten der dritten Versuchsreihe bei 900 °C . . . . .  | 129 |
| A.3  | Entfestigungsdaten der dritten Versuchsreihe bei 950 °C . . . . .  | 129 |
| A.4  | TKSE 6 bei 950 °C 10 Sekunden Haltezeit . . . . .  | 130 |
| A.5  | TKSE 6 bei 950 °C 100 Sekunden Haltezeit . . . . .   | 130 |

|      |   |     |
|------|---|-----|
| A.6  | TKSE 6 bei 950 °C 1000 Sekunden Haltezeit . . . . .   | 131 |
| A.7  | TKSE 6 bei 950 °C 3600 Sekunden Haltezeit . . . . .   | 131 |
| A.8  | TKSE 6 bei 900 °C 300 Sekunden Haltezeit . . . . .    | 132 |
| A.9  | TKSE 8 bei 950 °C 10 Sekunden Haltezeit . . . . .     | 132 |
| A.10 | TKSE 8 bei 950 °C 100 Sekunden Haltezeit . . . . .    | 133 |
| A.11 | TKSE 8 bei 950 °C 1000 Sekunden Haltezeit . . . . .   | 133 |
| A.12 | TKSE 8 bei 950 °C 3600 Sekunden Haltezeit . . . . .   | 134 |
| A.13 | TKSE 8 bei 900 °C 10 Sekunden Haltezeit . . . . .     | 134 |
| A.14 | TKSE 8 bei 900 °C 100 Sekunden Haltezeit . . . . .    | 135 |
| A.15 | TKSE 8 bei 900 °C 1000 Sekunden Haltezeit . . . . .   | 135 |
| A.16 | TKSE 14 bei 950 °C 1 Sekunden Haltezeit . . . . .     | 136 |
| A.17 | TKSE 14 bei 950 °C 100 Sekunden Haltezeit . . . . .   | 136 |
| A.18 | TKSE 14 bei 950 °C 3600 Sekunden Haltezeit . . . . .  | 137 |
| A.19 | TKSE 14 bei 900 °C 100 Sekunden Haltezeit . . . . .   | 137 |
| A.20 | TKSE 14 bei 900 °C 10000 Sekunden Haltezeit . . . . . | 138 |
| A.21 | TKSE 15 bei 900 °C 100 Sekunden Haltezeit . . . . .   | 138 |
| A.22 | TKSE 15 bei 900 °C 1000 Sekunden Haltezeit . . . . .  | 139 |
| A.23 | TKSE 15 bei 850 °C 100 Sekunden Haltezeit . . . . .   | 139 |
| A.24 | TKSE 15 bei 850 °C 1000 Sekunden Haltezeit . . . . .  | 140 |
| A.25 | TKSE 6: Entfestigungskinetik bei 950 °C . . . . .     | 140 |
| A.26 | TKSE 6: Entfestigungskinetik bei 900 °C . . . . .     | 141 |
| A.27 | TKSE 8: Entfestigungskinetik bei 950 °C . . . . .     | 141 |
| A.28 | TKSE 8: Entfestigungskinetik bei 900 °C . . . . .     | 142 |
| A.29 | TKSE 8: Entfestigungskinetik bei 850 °C . . . . .     | 142 |
| A.30 | TKSE 14: Entfestigungskinetik bei 950 °C . . . . .    | 143 |
| A.31 | TKSE 14: Entfestigungskinetik bei 900 °C . . . . .    | 143 |
| A.32 | TKSE 15: Entfestigungskinetik bei 900 °C . . . . .    | 144 |
| A.33 | TKSE 15: Entfestigungskinetik bei 850 °C . . . . .    | 144 |

# Tabellenverzeichnis

|     |  |     |
|-----|--|-----|
| 2.1 | Legierungsanteile (Soll-Zustand) der untersuchten Varianten<br>in Gew.-% . . . . .                                       | 4   |
| 3.1 | Verschiedene Löslichkeitsprodukte mit Gültigkeitsbereichen<br>(Einheiten: $T$ in K, Zusammensetzung in Gew.-%) . . . . . | 26  |
| 4.1 | Konstanten für die Modellrechnung nach Wang [10, 11] . . . . .   | 32  |
| 4.2 | Anteile der wichtigen Legierungselemente für das Modell nach [12] . . . . .  | 40  |
| 4.3 | Werte für die Löslichkeitsprodukte von $VC$ und $VN$<br>nach Gladman [13] . . . . .                                      | 41  |
| 4.4 | Eingangsdaten für die Berechnungen nach [12] . . . . .   | 42  |
| 5.1 | Legierungsanteile der Versuchsmaterialien (alle Angaben in Gew.-%) . . . . .   | 47  |
| 5.2 | Versuchsparameter der Dilatometerversuche . . . . .  | 49  |
| 5.3 | Bezeichnung der isothermen Glühproben . . . . .  | 50  |
| 6.1 | Ergebnisse des Vorversuchs zur Auflösungsuntersuchung.<br>Stahl A bei 900 °C geglüht, Stahl B bei 800 °C . . . . .       | 59  |
| 6.2 | Ausscheidungsdaten der Variante TKSE 6 . . . . .   | 63  |
| 6.3 | Ausscheidungsdaten der Variante TKSE 8 . . . . .   | 64  |
| 6.4 | Ausscheidungsdaten der Variante TKSE 13 . . . . .  | 65  |
| 6.5 | Ausscheidungsdaten der Variante TKSE 14 . . . . .  | 65  |
| 6.6 | Ausscheidungsdaten der Variante TKSE 15 . . . . .  | 66  |
| 6.7 | Ausscheidungsdaten der Variante TKSE 16 . . . . .  | 66  |
| 7.1 | Aufbau und Inhalt der Strukturvariable "classes" . . . . .   | 86  |
| 7.2 | Verwendete Parameter aus [14] . . . . .  | 92  |
| 7.3 | Verwendete Hilfsgrößen und Hilfsmodelle . . . . .  | 93  |
| 9.1 | Unterschiede zwischen den realen Bedingungen und den Modell-<br>vorstellungen . . . . .                                  | 126 |

# Vorwort

Stahl ist einer der wichtigsten Konstruktionswerkstoffe der heutigen Zeit. Seinen breiten Einsatzbereich verdankt er der großen Vielseitigkeit seiner Eigenschaften. Für nahezu jeden Einsatzzweck kann ein Stahl mit dafür geeigneten Eigenschaften erzeugt werden:

- Hohe Korrosionsbeständigkeit (für die chemische Industrie)
- Hohe Härte (Werkzeuge für die Zerspanung)
- Hohe Duktilität (zur Erzeugung komplexer Bauteile)
- Warm- und Hochwarmfestigkeit (Turbinen etc.)

...um nur einige der Möglichkeiten zu nennen. Dieses Portfolio an Eigenschaften wird im Wesentlichen über die Chemie und den Herstellungsprozess beeinflusst. Die chemische Zusammensetzung (Legierung) ist der Grundbaustein für die späteren Werkstoffeigenschaften. Über den Herstellungsprozess (z.B. von Flachprodukten) werden diese dann weiter ausgeprägt. Die Kernschritte beim Herstellungsprozess, die die Eigenschaften am stärksten beeinflussen, sind die Umformung, sowie die Wärmebehandlung. Am Ende dieser Kette steht ein Produkt mit speziell auf den Einsatzzweck abgestimmten Eigenschaften.

Die vorliegende Dissertation behandelt die Thematik der Ausscheidungsbildung in hochmanganhaltigen Stählen, in diesen Fällen Stähle mit einem Mangananteil von rund 20 Gew.-%. Diese Werkstoffe zeigen neben den bekannten Eigenschaften einen interessanten Effekt: Durch den TWIP- (TWinning Induced Plasticity) Effekt bildet der Werkstoff bei Belastung Zwillingsgrenzen aus, die die Festigkeit stark erhöhen. Aus diesem Grund haben hochmanganhaltige Stähle eine herausragende Kombination aus Zugfestigkeit und Bruchdehnung. Beispielsweise liegt die Bruchdehnung für einen Stahl dieser Gruppe mit einer Zugfestigkeit von 650 MPa bei etwa 80%, während ein ähnlich fester austenitischer Edelstahl eine Bruchdehnung von lediglich knapp 50% erreicht. Diese Eigenschaftskombination ist beispielsweise für die Automobilindustrie von Vorteil, um bei gleichbleibenden oder verbesserten Sicherheiten weitere Gewichtsreduktionen zu ermöglichen und dadurch die CO<sub>2</sub>-Emissionen der Fahrzeuge weiter zu reduzieren. Zudem ist die Formung komplexer Bauteile möglich, die anschließend hohe Festigkeiten aufweisen.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen Modelle entwickelt werden, die die Ausscheidungsbildung in besagten Stählen auf der Basis von physikalischen Zusammenhängen beschreiben, um eine verlässliche Voraussage des Ausscheidungszustandes im Werkstoff und damit auch eine Möglichkeit der gezielten Einstellung der Eigenschaften zu ermöglichen.

# 1 Motivation und Einleitung

Im Vorwort wurde bereits skizziert, dass hochmanganhaltige Stähle (Hi-Mn) eine günstige Kombination von Werkstoffeigenschaften mitbringen. Um diese Eigenschaften gezielt anpassen zu können und gegebenenfalls weiter zu optimieren, ist es notwendig ein breites Verständnis für die werkstoffinternen Prozesse zu haben. Eine Werkstoffeigenschaft, die stark von Ausscheidungen beeinflusst wird ist beispielsweise die Streckgrenze, die den Übergang von elastischem zu plastischem Werkstoffverhalten charakterisiert. Die Streckgrenze liegt bei Hi-Mn-Stählen vergleichsweise niedrig und kann, so schon durch Vorversuche gezeigt, durch entsprechende Ausscheidungen von Carbiden, Nitriden und Carbonitriden erhöht werden [4, 15].

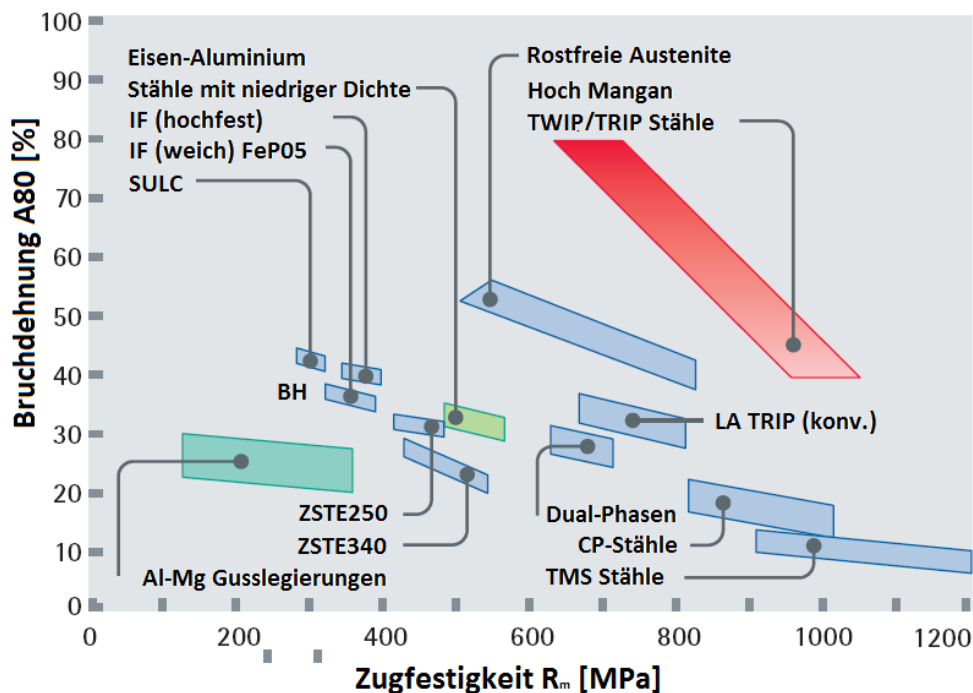


Abbildung 1.1: Bruchdehnung und Zugfestigkeit einiger Werkstoffe im Vergleich [3]

Zu den konventionellen mikrolegierten Stählen und auch zu austenitischen Edelstählen gibt es bereits Modelle, die die Ausscheidungsbildung beschreiben. Einige dieser Modellen werden in **Kapitel 4** erläutert. Versuche, diese Modelle auf Hi-Mn-Stähle zu übertragen, lieferten bislang keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Der Grund hierfür ist im Mangangehalt zu suchen, der die Löslichkeit für Ausscheidungsbildner offensichtlich massiv beeinflusst. Zu Beginn des Projektes waren außerdem noch keine Literaturdaten zu Löslichkeitsprodukten in hochmanganhaltigen Stählen verfügbar (vgl. [1]), sodass eine genaue Untersuchung

des Werkstoffes erforderlich war.

Es ist daher notwendig, ein Ausscheidungsmodell für hochmanganhaltige Stähle zu entwickeln, um Werkstoffeigenschaften wie die Streckgrenze optimieren zu können. Diese Optimierung ist auch mit Versuchsreihen möglich, jedoch nicht unbedingt wirtschaftlich, da die verschiedenen Anwendungsfälle eine hohe Zahl von Versuchen erfordern und die Ergebnisse jeweils nur für einen definierten Werkstoff gültig sind. Im Gegensatz dazu könnte ein physikalisches Werkstoffmodell die Ausscheidungsbildung über einen weiten Raum von Legierungen im Hi-Mn Sektor abbilden und auch ein Verständnis über die Prozesse im Inneren des Werkstoffes vermitteln.

Ausgehend von dieser Zielvorstellung, der Entwicklung eines physikalisch korrekten Ausscheidungsmodells für hochmanganhaltige Stähle, ist diese Arbeit wie folgt strukturiert.

In **Kapitel 2** wird detailliert über die Eigenschaften der Werkstoffgruppe Hi-Mn berichtet. Dazu existieren einige Literaturstellen, die bestimmte Eigenschaften benennen. Darüber hinaus wird über die verwendeten Versuchslegierungen berichtet. **Kapitel 3** behandelt die Grundlagen zur Ausscheidungsbildung. Die klassische Keimbildungstheorie wird für die homogene und heterogene Keimbildung erläutert. Diffusionsprozesse in Festkörpern sowie thermodynamische Grundlagen finden ebenfalls eine kurze Erklärung. Weiterhin wird in diesem Kapitel die Möglichkeit der Verwendung von Löslichkeitsprodukten zur Beschreibung des Sättigungszustandes diskutiert.

Das folgende **Kapitel 4** gibt einen Überblick über die in der Literatur zu findenden Ausscheidungsmodelle. Die existierenden Modelle werden jeweils kurz vorgestellt und die Besonderheiten der einzelnen Modelle aufgezeigt.

**Kapitel 5** behandelt die Erzeugung des Versuchsmaterials und die Versuche zur Charakterisierung des Werkstoffes. Die Ergebnisse dieser Versuche, die in **Kapitel 6** beschrieben und analysiert werden, dienen im Folgenden zur Kontrolle der Simulationsergebnisse.

Das entwickelte Modell für Stähle mit hohen Mangangehalten ist in **Kapitel 7** detailliert beschrieben. Es werden die Grundlagen, Gleichungen und Programmstruktur erläutert. **Kapitel 8** stellt die Simulationsergebnisse den Versuchen gegenüber. Verschiedene Parameter können hierdurch validiert werden.

Es folgt in **Kapitel 9** eine abschließende Zusammenfassung der Arbeit und ein Ausblick auf weitere Optimierungsmöglichkeiten.

## 2 Hochmanganhaltige Stähle - Einordnung und Eigenschaften

Im Rahmen der Arbeit werden insgesamt 18 verschiedene hochmanganhaltige Legierungen untersucht, die im Folgenden als die Varianten 1-18, bzw. als TKSE 1-18 bezeichnet werden. Die chemischen Sollzusammensetzungen der Varianten sind folgender Tabelle zu entnehmen.

| Variante | Mn-% | C-%         | Al-%       | Nb-%         | V-%        | Bemerkung         |
|----------|------|-------------|------------|--------------|------------|-------------------|
| TKSE 1   | 20   | <b>0,3</b>  | <b>1,5</b> | -            | -          | <b>Referenz A</b> |
| TKSE 2   | 20   | 0,3         | 1,5        | <b>0,1</b>   | -          | A + Nb            |
| TKSE 3   | 20   | 0,3         | 1,5        | -            | <b>0,2</b> | A + V             |
| TKSE 4   | 20   | <b>0,6</b>  | <b>1,5</b> | -            | -          | <b>Referenz B</b> |
| TKSE 5   | 20   | 0,6         | 1,5        | <b>0,05</b>  | -          | B + Nb            |
| TKSE 6   | 20   | 0,6         | 1,5        | <b>0,1</b>   | -          | B + Nb            |
| TKSE 7   | 20   | 0,6         | 1,5        | -            | <b>0,1</b> | B + V             |
| TKSE 8   | 20   | 0,6         | 1,5        | -            | <b>0,2</b> | B + V             |
| TKSE 9   | 20   | <b>0,6</b>  | <b>5</b>   | -            | -          | <b>Referenz C</b> |
| TKSE 10  | 20   | 0,6         | 5          | <b>0,1</b>   | -          | C + Nb            |
| TKSE 11  | 20   | 0,6         | 5          | -            | <b>0,2</b> | C + V             |
| TKSE 12  | 20   | 0,6         | 1,5        | <b>0,025</b> | -          | B + Nb            |
| TKSE 13  | 20   | <b>0,3</b>  | 1,5        | <b>0,05</b>  | -          | B + Nb            |
| TKSE 14  | 20   | <b>0,15</b> | 1,5        | <b>0,1</b>   | -          | B + Nb            |
| TKSE 15  | 20   | 0,3         | 1,5        | -            | <b>0,3</b> | A + V             |
| TKSE 16  | 20   | 0,6         | 1,5        | -            | <b>0,3</b> | B + V             |
| TKSE 17  | 20   | <b>0,3</b>  | 5          | -            | <b>0,3</b> | C + V             |
| TKSE 18  | 20   | 0,6         | 5          | -            | <b>0,3</b> | C + V             |

**Tabelle 2.1:** Legierungsanteile (Soll-Zustand) der untersuchten Varianten in Gew.-%

### 2.1 Einordnung und Eigenschaften

In die Gruppe der hochmanganhaltigen Stähle gehören nicht nur die in **Tabelle 2.1** angegebenen Stähle. Werkstoffe dieser Gruppe sind bereits längere Zeit bekannt, so zum Beispiel der Hadfield Stahl, der sich durch ein hohes Maß an Kaltverfestigung bei mechanischer Belastung auszeichnet.

Hochmanganhaltiger Stahl hat typischerweise eine - bei der technischen Anwendung - austenitische Matrix, die durch verschiedene Effekte ihre charakteristischen

Eigenschaften gewinnt. So wandelt beispielsweise der Hadfield-Stahl bei mechanischer Last um und bildet ein martensitisches Gefüge im Bereich der mechanischen Belastung aus. TWIP-Stahl erhält die hohe Festigkeit durch Zwillingsbildung (Twinning) bei der Umformung.

Nachfolgend werden exemplarisch einige Eigenschaften benannt, die im Zusammenhang mit hochmanganhaltigem Stahl genutzt werden bzw. bei der Anwendung eine Rolle spielen.

### 2.1.1 Einfluss verschiedener Mikrolegierungselemente

Die für die Stähle TKSE 1 bis TKSE 18 verwendeten Mikrolegierungselemente haben charakteristische Eigenschaften und beeinflussen die Gebrauchseigenschaften der Stähle auf verschiedene Arten. Gladman [13] gibt einige allgemeine Eigenschaften der Mikrolegierungselemente an.

#### Titan

Titan zeichnet sich durch eine extrem geringe Löslichkeit der Titanitride schon in der flüssigen Phase aus. So scheiden sich bereits in der Schmelze TiN Partikel aus. Um Titan in Lösung zu halten, muss der Legierungsanteil gering sein und der Stickstoffgehalt sollte gering, sowie homogen verteilt sein.

Titancarbid bilden sich erst, nachdem der Stickstoff im Stahl zu großen Teilen abgebunden ist. In dieser Situation finden sich für TiC ähnliche Löslichkeitsprodukte wie für NbC.

Mit Titan mikrolegierte Stähle sind aufgrund der hohen Stabilität der Nitride unempfindlich gegen Alterungseffekte.

Titan kann außerdem dazu verwendet werden unerwünschte Mangansulfide (MnS) aus dem Stahl zu entfernen, da sich ab einem bestimmten Gehalt Titansulfid bzw. Titancarbosulfid bildet. Diese Partikel sind nur schwer verformbar. Eine Faustformel zur Berechnung des zur Abbindung des Schwefels notwendigen Titangehaltes lautet:

$$[Ti] > \frac{[Mn]}{10} + 4 \cdot [N] + [S] \quad (2.1)$$

Die Elementgehalte sind dabei in Gew.-% anzugeben. Die angegebene Formel ist allerdings nur für niedrig legierte Stahlgüten gültig.

#### Vanadium

In austenitischen Stählen hat Vanadium auch bei geringeren Temperaturen eine hohe Löslichkeit. Die Löslichkeit des Vanadiumnitrids ist etwas geringer als die des Vanadiumcarbids. Die geringe Löslichkeit im Ferrit wird beispielsweise ausgenutzt, um einen Ausscheidungsprozess bei der Umwandlung des Austenits zu erreichen. In einem rein austenitischen Werkstoff ist die Löslichkeit für V höher als die für Ti oder Nb. Oberhalb von etwa 1000 °C geht V(C,N) größtenteils wieder in Lösung.



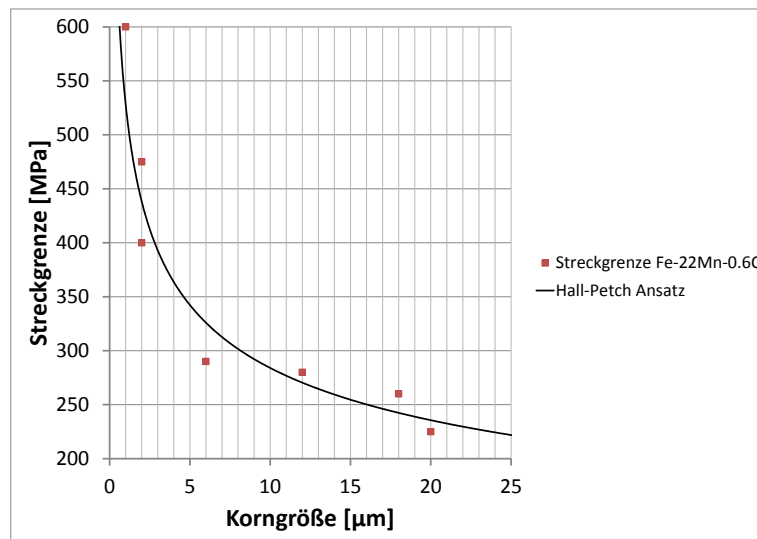
## Niob

Niobcarbonitride sind in der Regel sehr stabil und können erst bei erhöhten Temperaturen wieder in Lösung gebracht werden. Bei niedrigen Temperaturen im Austenitbereich existiert eine eingeschränkte Löslichkeit für Nb(C,N). In niedriglegierten Stählen kann eine Dispersionshärtung im Regelfall nicht beobachtet werden. Ungelöste Niobcarbonitride dienen bei diesen Temperaturen jedoch als Kornfeiner.

Die großen Unterschiede der Löslichkeit zwischen hohen und niedrigen Temperaturen kann effektiv dazu genutzt werden, Rekristallisation durch Pinning-Effekte zu bremsen und damit einen Beitrag zu einer geringeren Entfestigung liefern.

### 2.1.2 Streckgrenze

TWIP-Stähle haben eine vergleichsweise niedrige Streckgrenze. Diese kann jedoch durch verschiedene Parameter positiv beeinflusst werden. Scott et al. [4] untersuchten die Einflüsse auf die Streckgrenze in hochmanganhaltigen Stählen. Sie fanden, dass kleinere Körner die Streckgrenze steigern und dass die Zugaben der Mikrolegierungselemente Ti, Nb und V positive Auswirkungen auf die Streckgrenze haben.

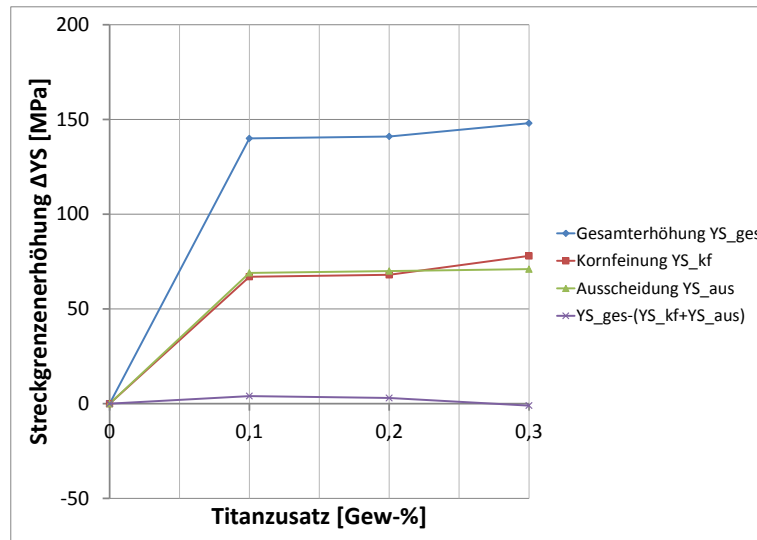


**Abbildung 2.1:** Zusammenhang zwischen der mittleren Korngröße und der Streckgrenze eines austenitischen Stahles mit 22 Gew.-% Mangan [4]

Der Zusammenhang mit der Korngröße kann mit der Hall-Petch Beziehung  $\sigma_{YS} = \sigma_0 + \frac{k_{YS}}{\sqrt{d}}$  beschrieben werden. In dieser steht  $\sigma_{YS}$  für die Spannung bei Erreichen der Streckgrenze,  $\sigma_0$  ist die Gitterreibspannung,  $k_{YS}$  beschreibt die Verfestigung und  $d$  ist der mittlere Korndurchmesser.

Durch die Zugabe von Titan erhöht sich die Streckgrenze aufgrund der kornfeinenden Wirkung (siehe auch **Abbildung 2.1**) und der Bildung von titanhaltigen Ausscheidungen (**Abbildung 2.2**). Die Steigerung der Streckgrenze resultiert zu gleichen Teilen aus der kornfeinenden Wirkung und der Ausscheidungsbildung.

Die Festigkeitssteigerung durch Kornfeinung lässt sich durch die verringerte Beweglichkeit von Versetzungen erklären, die nicht über Korngrenzen wandern können.



**Abbildung 2.2:** Auswirkung des Titzgehaltes auf die Streckgrenze hochmanganhaltiger Stähle. [4]

Auch Nb und V steigern die Streckgrenze. Die geringste Steigerung wurde mit der Zugabe von Nb erreicht, während die Ti und V legierten Stähle ähnliche Steigerungen der Streckgrenze aufwiesen (**Abbildung 2.3**). Die Datenbasis für diese Untersuchungen ist allerdings klein, sodass weitere Untersuchungen in diese Richtung notwendig sind.

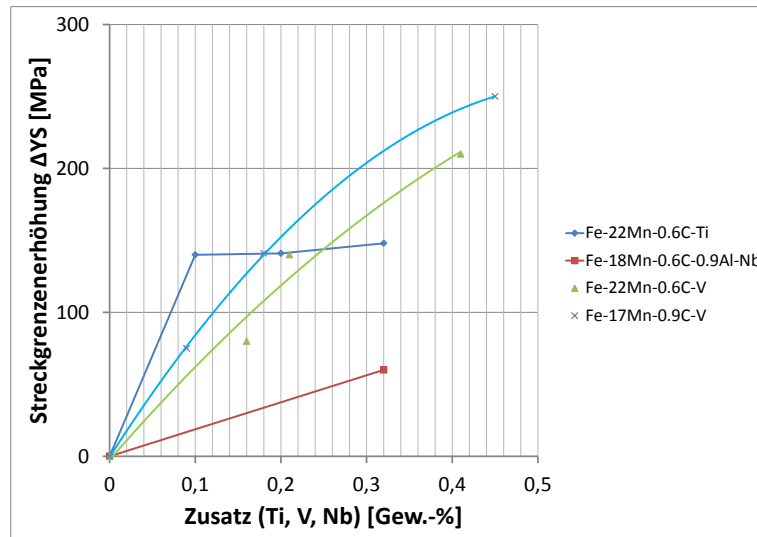
Ähnliche Untersuchungen wurden von Chateau et al. [16] zu FeMnC TWIP-Stählen mit Vanadiumcarbiden durchgeführt. Die Ausscheidungen zeigten sich im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) als kohärente Partikel, die die Streckgrenze um etwa 140 MPa steigerten.

Es ist ersichtlich, dass die Kombination aus dem duktilen austenitischen Gefüge in Verbindung mit dem TWIP-Effekt und der Streckgrenzenerhöhung durch Ausscheidungsbildung einen hochinteressanten Werkstoff ermöglicht, der in der Automobilindustrie genutzt werden kann.

### 2.1.3 Warmzähigkeit

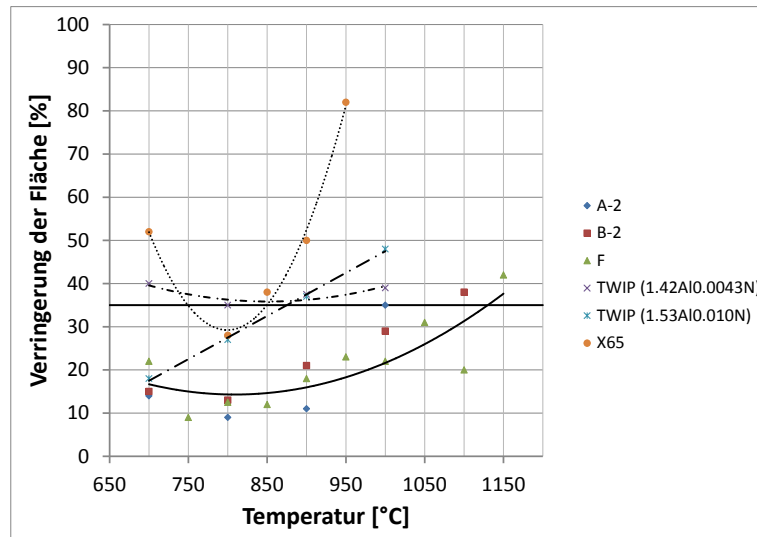
Kang et al. [5] untersuchten die Warmzähigkeit von Nb/V enthaltenden TWIP-Stählen mit hohem Aluminiumgehalt. Als Maß für die Zähigkeit diente die Reduktion der Querschnittsfläche bei den Zugproben. Die Proben wurden in einer Gleeble-Versuchsanlage<sup>1</sup> untersucht. Vor der Belastung wurden die Proben bei verschiedenen Temperaturen geglüht, um unterschiedliche Ausscheidungszustände zu erreichen. Nach dem Versuch wurden die Proben metallographisch untersucht, um den Einfluss der Ausscheidungen genauer untersuchen zu können.

<sup>1</sup>In dieser Anlage können Zugversuche bei hohen Temperaturen, sowie Zugversuche mit vorgeschalteter Wärmebehandlung durchgeführt werden.



**Abbildung 2.3:** Auswirkung verschiedener Mikrolegierungselemente auf die Streckgrenze [4]

**Abbildung 2.4** zeigt eine Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchungen. Die Stähle hatten mit rund 18 Gew.-% einen geringeren Mangengehalt, als die Stähle die Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind. Sie zeigen alle eine geringe Warmzähigkeit, mit der Tendenz ein Minimum bei einer bestimmten Temperatur auszubilden. Dies wird von den Autoren [5] auf die Bildung grober Ausscheidungen bei dieser Temperatur zurückgeführt. Eine Optimierung der Warmzähigkeit ist nicht Ziel dieser Arbeit.



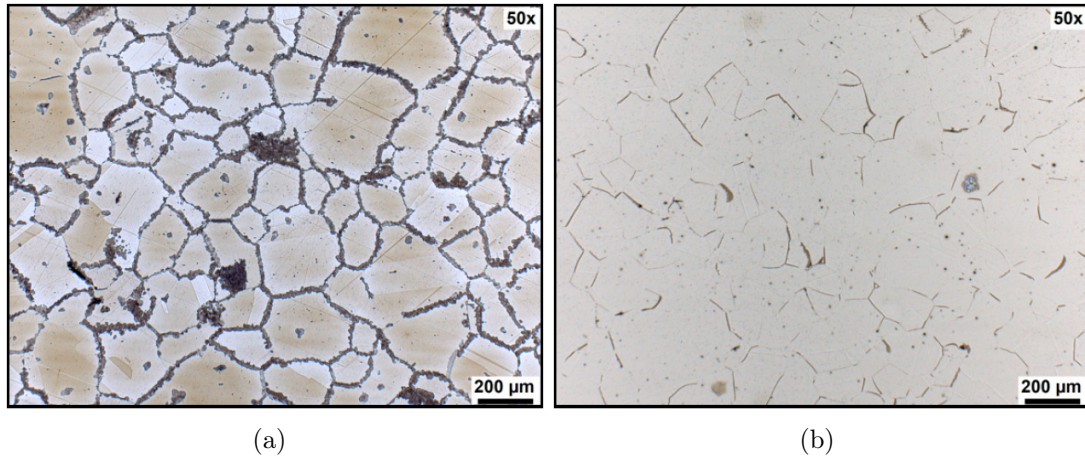
**Abbildung 2.4:** Verringerung der Probenfläche in Abhängigkeit der Halte- und Versuchstemperatur [5]

### 2.1.4 Wasserstoffversprödung

Koyama et al. [17] berichten von der Wasserstoffversprödung einer hochmanganhaltigen Legierung (Fe-18Mn-1.2C). Dieses Phänomen muss für die Anwendung solcher Stähle in der Automobilindustrie unterdrückt werden, da ein zu spröder Werkstoffe keine ausreichende Sicherheit für die Fahrzeuginsassen bieten kann und außerdem zu Rissen bei komplexen, umgeformten Bauteilen führt. Die Rissbildung tritt unter Umständen verzögert auf und würde dann für Reklamationen sorgen. Der Wasserstoffversprödung kann entgegengewirkt werden, wenn sogenannte Wasserstofffallen (Senken) im Werkstoff enthalten sind, die den diffundierenden Wasserstoff in einer Potentialmulde einfangen. Lee und Lee [18] beschreiben verschiedene Typen von Wasserstofffallen und ihre Aktivierungsenergie. Es wird ausdrücklich darauf hingewiesen, dass mit den Fallen das Problem der Versprödung sogar verschärft werden kann, wenn die Aktivierungsenergie der Wasserstoffsenke zu gering ist, oder ein ungünstiger Grenzflächenfall vorliegt. Im Allgemeinen sind aber kohärente Ausscheidungen - im Artikel wird über TiC-Ausscheidungen berichtet - eine gute Möglichkeit die Wasserstoffversprödung zu vermeiden.

## 2.2 Kristallstruktur und Gefüge

Die Stähle TKSE 1-18 haben bei Raumtemperatur im Gleichgewichtszustand ein überwiegend austenitisches Gefüge. Langzeitglühungen an TKSE 4 und TKSE 11 (**Abbildung 2.5**) zeigt dies deutlich. Es sei darauf hingewiesen, dass der Stahl bei der späteren Anwendung deutlich kürzeren Wärmebehandlungszyklen unterworfen wird, wodurch die Gehalte an Ferrit und Perlit soweit reduziert werden, dass sie in den Versuchen nicht mehr zu sehen sind. Bei sämtlichen Umformungsversuchen wurde bei der metallkundlichen Untersuchung der Proben ein rein austenitisches Gefüge festgestellt.

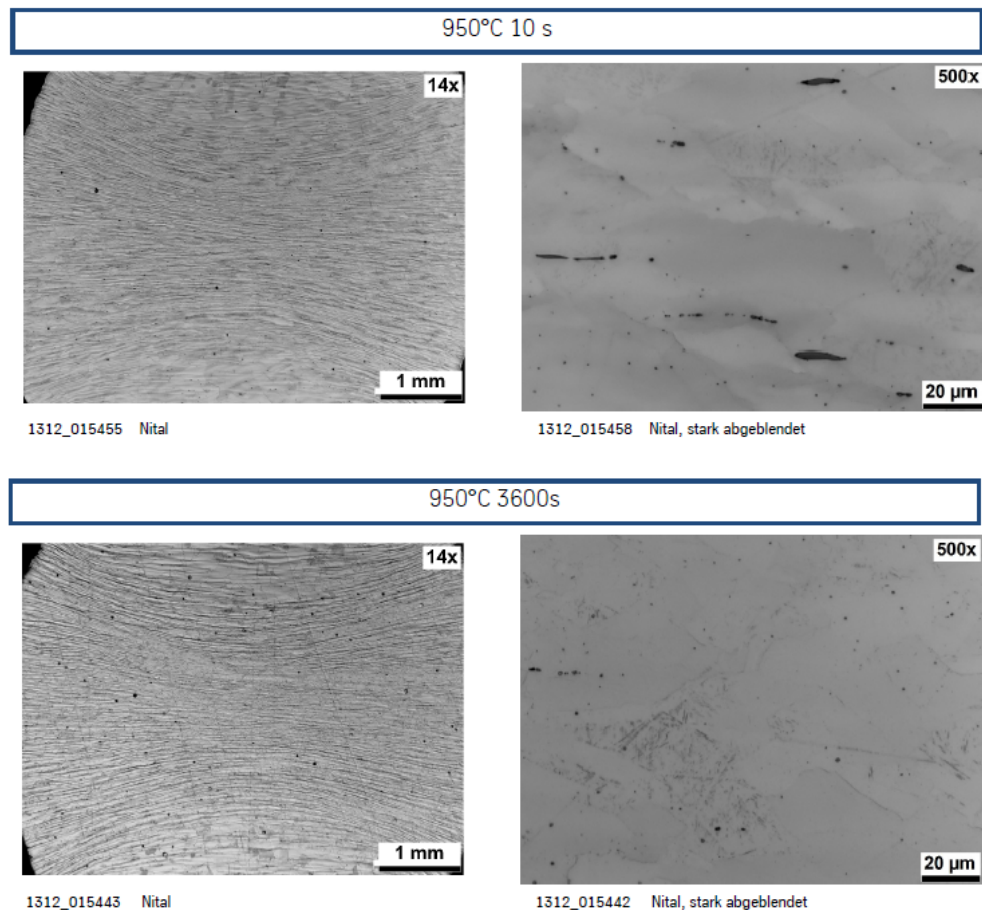


**Abbildung 2.5:** Lichtmikroskopische Aufnahme der Stähle TKSE 4 (a) und TKSE 11 (b) nach der Langzeitglühung von 196h bei 500°C

In **Abbildung 2.5** ist deutlich zu erkennen, dass die perlitartige Struktur auf den ehemaligen Austenitkorngrenzen zu wachsen beginnt. Im Inneren der Austenitkörner sind Zwillingsgrenzen (insbesondere bei (a)) erkennbar. Auffällig ist, dass der Stahl mit einem höheren Aluminiumgehalt (b) einen augenscheinlich deutlich geringeren Anteil an Perlit aufweist, obwohl Aluminium als ferritstabilisierend gilt. Aufgrund der sehr langen Glühzeit sind bei der späteren Anwendung keine Ferrit- oder Perlitanteile zu erwarten.

Es ist davon auszugehen, dass die anderen Varianten ein ähnliches Gefüge aufweisen, jedoch abhängig von den jeweiligen Mikrolegierungselementen mit den entsprechenden Ausscheidungen. Die Ausscheidungen sind bei dieser Vergrößerung nur bedingt erkennbar.

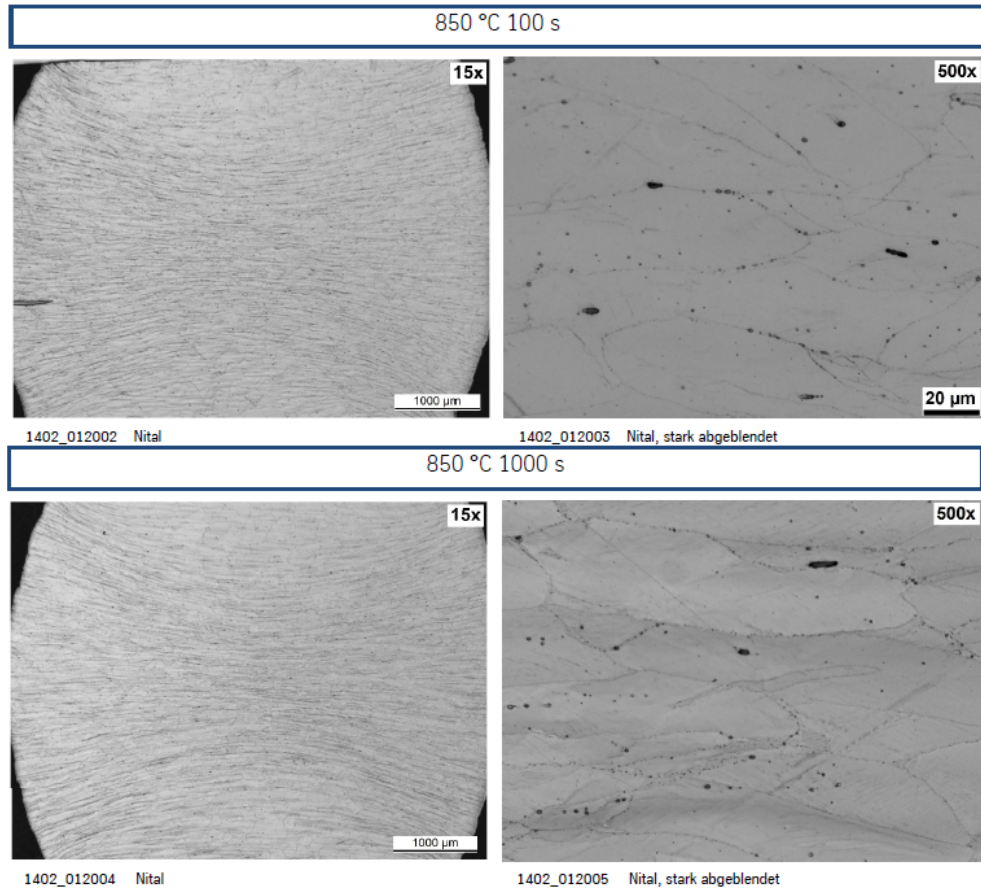
Zur Untersuchung der Ausscheidungen werden zusätzlich Dilatometerproben untersucht. Jeweils ein exemplarisches Beispiel eines Nb- und eines V-mikrolegierten Stahles sind nachfolgend dargestellt.



**Abbildung 2.6:** Übersichtsdarstellung einer Dilatometerprobe aus TKSE 6, behandelt bei 950 °C

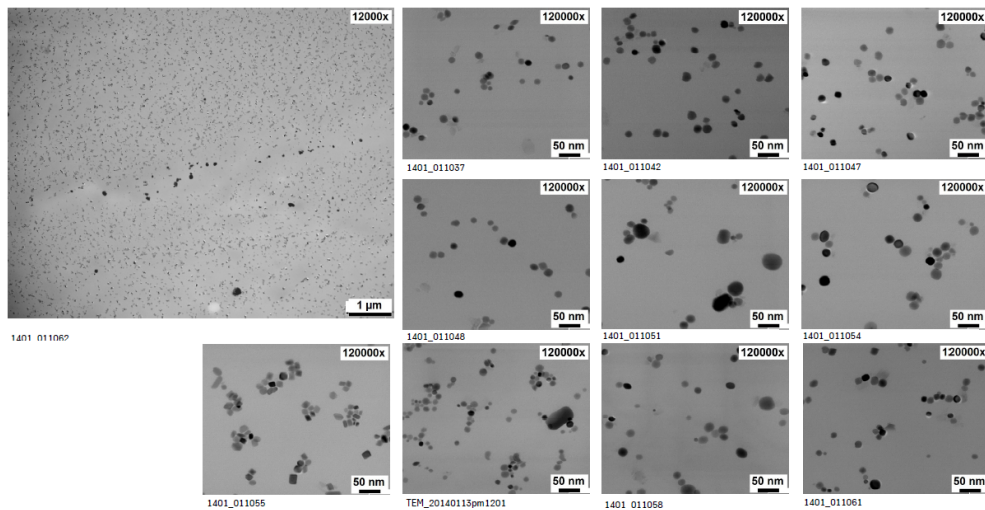
Auf der linken Seite in **Abbildung 2.6** ist die Verformung der Probe deutlich erkennbar. Auf der rechten Seite wurde eine höhere Vergrößerung verwendet, um Korngrenzen, Einschlüsse und Zwillinge sichtbar zu machen. Das Material zeigt eine austenitische Matrix mit verschiedenen großen Ausscheidungen. Dabei fallen vor allem gestreckte Bereiche ins Auge, an denen sich die Ausscheidungen als dunkle Punkte erkennen lassen. Deren Anteil im Material ist allerdings gering. Die größeren Nb-Karbide sind in der Vergrößerung schon als feine schwarze Punkte zu erkennen (vor allem bei der längeren Haltezeit). Bei der langen Haltezeit ist in der unteren Hälfte des Bildes ein Bereich mit höherer Ausscheidungsichte zu erkennen. Die gestreckten schwarzen Bereiche, die der oberen rechten Abbildung zu sehen sind, gehören nicht zu der gesuchten Ausscheidungsphase.





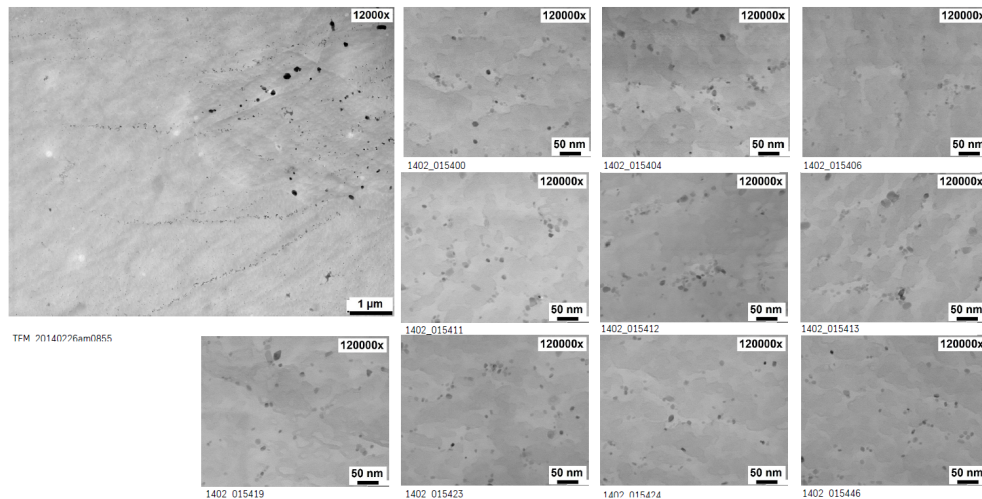
**Abbildung 2.7:** Übersichtsdarstellung einer Dilatometerprobe aus TKSE 15, behandelt bei 850 °C

Die **Übersichtsabbildung 2.7** von der V-legierten Variante zeigt ähnlich deutlich die Verformung der Probe. Im Gegensatz zu TKSE 6 sind hier etwas mehr Zwillinge zu sehen. Die Korngröße des Austenits scheint außerdem etwas größer zu sein. Es treten wenige große Ausscheidungen auf. Die kleineren Ausscheidungen sind oft auf Bändern oder Korngrenzen angeordnet.



**Abbildung 2.8:** TEM Aufnahmen eines Kohlenstoffausziehabdrucks von TKSE 6 bei 950 °C, gehalten für 3600 s

Der Kohlenstoffausziehdruck von TKSE 6 (siehe **Abbildung 2.8**) zeigt eine große Menge an Ausscheidungen sowohl im Korninneren, als auch auf den Korngrenzen. Teilweise sind die Ausscheidungen auf Bändern angeordnet, andernorts agglomerieren sie zu Gruppen. Die meisten Ausscheidungen sind würfel- bis kugelförmig, es gibt auch einige gestreckte Varianten. Die weiteren Nb-mikrolegierten Stähle zeigen ein ähnliches Verhalten.



**Abbildung 2.9:** TEM Aufnahmen eines Kohlenstoffausziehabdrucks von TKSE 15 bei 850 °C, gehalten für 1000 s

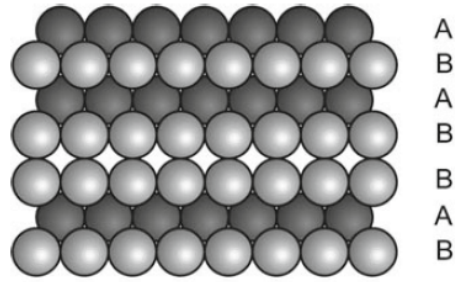
Die TEM-Untersuchung bei TKSE 15 (**Abbildung 2.9**) zeigt ebenfalls viele Ausscheidungen. Der Kontrast zum Kohlenstofffilm ist schlechter als bei den Nb-Varianten, was die Untersuchung deutlich erschwert. Die Ausscheidungen sind häufig auf Bändern angeordnet, die den Korngrenzen entsprechen. Im Korninneren sind nur vereinzelt Ausscheidungen zu finden. Auch die V-Ausscheidungen sind würfelförmig bis rundlich geformt. Die Verteilung ist allgemein inhomogener als bei den nioblegierten Varianten. Bei längeren Glühzeiten ist die Größenverteilung sehr breit. Die weiteren vanadiumlegierten Stähle zeigen ähnliche Ausscheidungszustände.

## 2.3 Twinning Induced Plasticity (TWIP-Effekt)

Der TWIP-Effekt spielt bei hochmanganhaltigen Stählen eine große Rolle im Hinblick auf die Materialeigenschaften. Er führt zu einer Zwillingsbildung bei mechanischer Belastung, die zu einer starken Erhöhung der Festigkeit führt. Damit dieser Effekt auftreten kann, muss die Stapelfehlerenergie möglichst gering sein, was gerade bei austenitischen Stählen mit hohem Mangan Gehalt der Fall ist. Unter einem Stapelfehler (**Abbildung 2.10**) wird ein 2-dimensionaler Gitterbaufehler verstanden, der zu einer veränderten Stapelfolge der Kristallebenen führt. Im Fall von kubisch flächenzentrierten Kristallen wäre das beispielsweise ein Wechsel von der Stapelfolge "ABABAB" zu "ABAB-BAB".

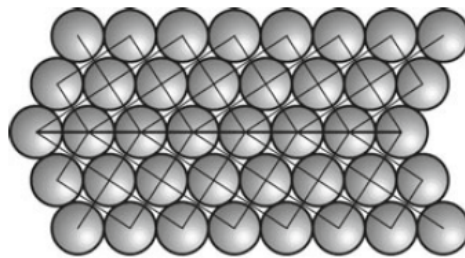
Stapelfehler bilden sich im Allgemeinen in den dichtest gepackten Ebenen aus (bei kfz Kristallen die (111)-Ebenen) und wachsen in den dichtest gepackten





**Abbildung 2.10:** Schematische Darstellung eines Stapelfehlers im kfz-Kristall [6]

Richtungen ((112) bei kfz-Kristallen), da dort die Wechselwirkungen zwischen den Atomen am stärksten sind. Durch die Bildung von Stapelfehlern entstehen Korngrenzen und im Speziellen auch Zwillingsgrenzen (siehe **Abbildung 2.11**).



**Abbildung 2.11:** Zwillingsgrenze im kfz-Kristall [6]

Je geringer die Stapelfehlerenergie (SFE) ist, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit für die Bildung eines Stapelfehlers.

## 3 Grundlagen

Um die Ausscheidungsprozesse in Stahlwerkstoffen verstehen und modellieren zu können, muss ein fundiertes Grundlagenwissen in den Bereichen Metallphysik, Thermodynamik und Kinetik vorhanden sein. In diesem Kapitel wird eine Einführung in die klassische Keimbildungstheorie (homogen und heterogen) gegeben. Außerdem werden Grundlagen zur Diffusion im Kristall, sowie thermodynamische Grundlagen zur Ausscheidungsbildung erläutert. Das Kapitel schließt mit einer Studie über die Verwendbarkeit von Löslichkeitsprodukten innerhalb der in dieser Arbeit behandelten Problemstellung ab.

### 3.1 Keimbildungstheorie

In der Natur, sowie in der industriellen Herstellung von Stahl spielen Phasenumwandlungen eine wichtige Rolle. Das fängt bei der Bildung von Wassertropfen in Wolken an und geht bis hin zur Bildung feinsten Partikel (Ausscheidungen) im Wärmebehandlungsprozess von Stahl. Es ist deshalb wichtig, eine genaue Beschreibung von den Umwandlungsprozessen zu haben, um das Verhalten von Werkstoffen vorauszusagen. Eine erste komplexe Ausarbeitung zur Beschreibung von Phasenumwandlungen lieferte J. W. Gibbs [19] in seinem Werk "On the Equilibrium of Heterogeneous Substances". Er schlug vor, dass eine Phasenumwandlung mit der Bildung von kleinsten stabilen Clustern der neuen Phase in der Mutterphase beginnt. Diese kleinsten stabilen Cluster werden kritische Cluster genannt und sind spontan wachstumsfähig. Die ersten kritischen Cluster bilden sich durch Fluktuationen der thermodynamischen Eigenschaften des Systems, wie z.B. Temperatur oder Druck, die das System in einen metastabilen Zustand überführen. Dieser Prozess wird Keimbildung genannt.

Bei der Keimbildung werden die homogene und heterogene Keimbildung unterschieden. Die seltenere homogene Keimbildung startet ohne die Beteiligung von Fremdoberflächen spontan in der Mutterphase. Hierfür ist eine relativ starke Unterkühlung notwendig. Dagegen wird die heterogene Keimbildung durch die Existenz von bereits vorliegenden Fremdpartikeln oder Grenzflächen unterstützt. Die zur Keimbildung benötigte Energie wird dadurch reduziert.

Die zur Charakterisierung dieser Energie verwendete Größe wird Freie Enthalpie (eng. Gibbs-Free energy) genannt und ist eine Funktion der Temperatur, des Druckes und der Zusammensetzung der Lösung.

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \sum_i \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} dn_i \quad (3.1)$$

Der Term  $\left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}}$  ist das chemische Potential  $\mu_i$  der Komponente  $i$ .

### 3.1.1 Klassische Keimbildungstheorie

Zur Beschreibung von Keimbildungsprozessen wird in den meisten Veröffentlichungen [7, 12, 20–25] die klassische Keimbildungstheorie (kKT) verwendet. Diese wird zum Teil abgewandelt, ist aber mit Grundannahmen in den genannten Veröffentlichungen identisch. Die kKT ist geeignet, die Keimbildungsraten und die Zeit bis zum Beginn der Keimbildung vorherzusagen. Damit Aussagen über das Zeit-Temperaturverhalten der Keime getroffen werden können, muss die kKT mit einem geeigneten Diffusionsmodell kombiniert werden. In einem weiteren Schritt lassen sich darauf aufbauend auch das Wachstumsverhalten und die Größenverteilung der Keime bzw. der Ausscheidungen berechnen.

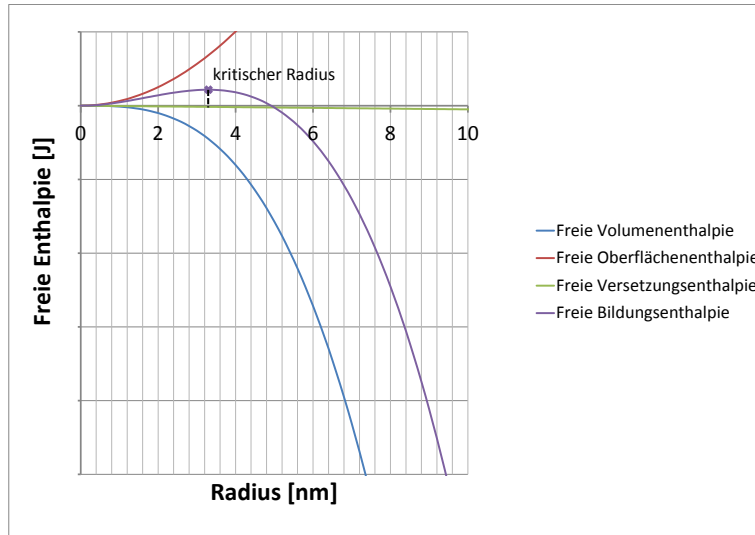
Die Keimbildung und das Keimwachstum sind diffusive Phasenumwandlungen, bei denen aus der Matrix (Mutterphase) eine zweite Phase gebildet wird und anschließend zu wachsen beginnt. Dabei entstehen die ersten Keime an energetisch günstigen Orten, den Keimbildungsstellen. Die Anzahl dieser Stellen ist zeitlich nicht konstant, sondern ändert sich über den Verlauf der Ausscheidungsreaktion. Die klassische Keimbildungstheorie wurde in der ursprünglichen Form für die Kondensation von einer Flüssigphase aus einer Dampfphase entwickelt. In dem Lehrbuch "Classical Nucleation Theory in Multicomponent Systems" [26] wird im Vorwort ein kurzer Abriss über die Entwicklung der Keimbildungstheorie gegeben, der an dieser Stelle sinngemäß wiedergegeben ist:

"Die ersten Ergebnisse der Forschung bezogen sich zumeist auf die Beschreibung der Zustände verschiedener Stoffe. Zwischen 1724 und 1897 wurde entdeckt, dass es möglich ist Fluide zu unterkühlen, ohne dass sich die zweite Phase bildet. Mit dem Zusatz von Fremdpartikeln oder durch zusätzliche Übersättigung konnte die Bildung der zweiten Phase gestartet werden. Das Fundament für die klassische Keimbildungstheorie legte Laplace [27] durch die Herleitung des mechanischen Gleichgewichts an einer Grenzfläche die zwei Phasen voneinander trennt. Später wurde von W. Thomson (Lord Kelvin) die Gibbs-Thomson Gleichung für gekrümmte Oberflächen entwickelt [28, 29]. Anschließend wurde diese Gleichung von J. J. Thomson modifiziert [30] und von Ostwald [31] auf Wachstumsprozesse bezogen. Die ersten kinetischen Ansätze zur Beschreibung von Phasenumwandlungen machte Gibbs [32]. Es folgten noch weitere Ansätze und Modifikationen, bis die klassische Nukleationstheorie von Becker, Döring [33] und Zeldovich [34, 35] aufgestellt wurde." [26]

Für die Keimbildung in der Dampfphase brauchen Festkörperphänomene wie die Verzerrung von Kristallstrukturen nicht beachtet zu werden. Das Modell basiert auf der Bildung kritischer Cluster der flüssigen Phase in der Dampfphase. Diese Cluster müssen einen kritischen Radius überschreiten, damit eine hohe Wahrscheinlichkeit für das Wachstum besteht. Cluster unterhalb der kritischen Größe zerfallen wieder. Zur Bestimmung des kritischen Radius werden im einfachsten Fall zwei konkurrierende Energiebeiträge betrachtet: die Bildung einer neuen Grenzfläche, bzw. die Vergrößerung selbiger und ein Volumenterm, der die Änderung der Freien Enthalpie durch die Bildung der thermodynamisch günstigeren Ausscheidungsphase darstellt.

$$\Delta G_{KB} = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_{Umwandlung} + 4\pi r^2 \gamma \quad (3.2)$$

**Gleichung 3.2** gilt für die Bildung kugelförmiger Keime ohne die Betrachtung von zusätzlichen Energiebeiträgen.  $\Delta G_{Umwandlung}$  ist die Änderung der Freien Enthalpie, die aus der Phasenumwandlung resultiert,  $\gamma$  ist die Oberflächenenergie und  $r$  der Radius des Keimes. Die folgende Abbildung zeigt qualitativ den Verlauf der Kurven.



**Abbildung 3.1:** Verläufe der Freien Enthalpien zur Bildung eines Keimes. Der kritische Radius ist mit der gestrichelten Linie markiert

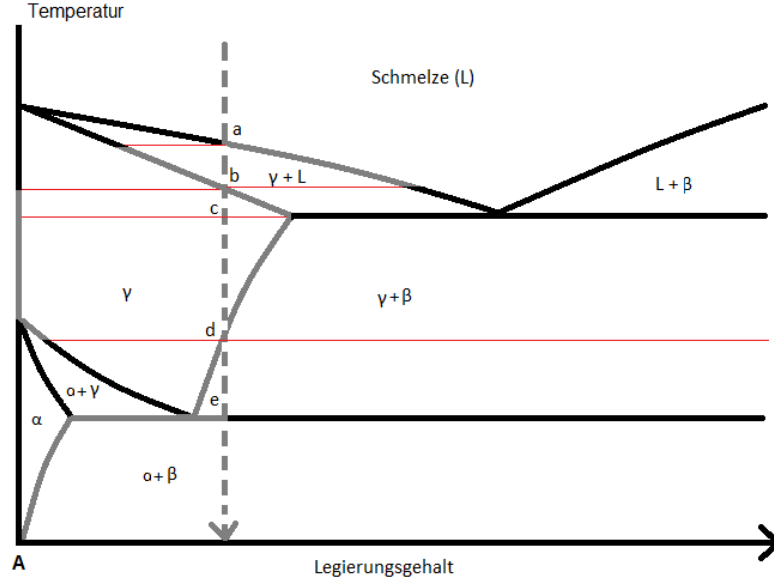
Mit der Betrachtung zusätzlicher Energiebeiträge wird die Beschreibung der Keimbildung komplexer, die grundsätzliche Vorgehensweise bleibt jedoch gleich. Um wachstumsfähig zu werden, muss der Keim den kritischen Radius bzw. die Energiebarriere überschreiten, da erst dann die Änderung der Freien Enthalpie negativ wird und damit das weitere Wachstum des Keims einen von selbst ablaufenden thermodynamisch irreversiblen Vorgang darstellt. Sobald dies geschehen ist, wird für die weitere Betrachtung ein Wachstumsmodell benötigt, dass die Diffusionsprozesse der Keimbildner in Richtung der kritischen Cluster berücksichtigt.

In der kKT werden zwei Arten der Keimbildung unterschieden: Die homogene Keimbildung, bei der Keime nur aufgrund von Konzentrations- oder Temperaturfluktuationen entstehen, und die heterogene Keimbildung, bei der die Keimbildung an bereits vorhandenen Partikeln, Versetzungen, Spannungsfeldern oder Grenzflächen beginnt. Das Auftreten der heterogenen Keimbildung ist sehr viel wahrscheinlicher und sollte aus diesem Grund in der Modellierung betrachtet werden.

### Homogene Keimbildung

Für eine theoretische Betrachtung einer homogenen Keimbildung sei die binäre Legierung A-B gegeben, die während der eingezeichneten Abkühlung (**Abbildung 3.2**) mehrere Umwandlungen durchläuft.

Das in **Abbildung 3.2** dargestellte System erstarrt auf dem Abkühlpfad zuerst als  $\gamma$ -Kristall (ab Punkt a). Da sich in der Schmelze keine Fremdoberflächen befinden, handelt es sich um eine homogene Keimbildung für die ersten  $\gamma$ -Keime.



**Abbildung 3.2:** Binäre Mischung aus A und B mit eingezeichnetem Abkühlpfad. Aus der Schmelze scheidet sich zunächst die  $\alpha$ -Phase aus.

Es bildet sich solange der  $\gamma$ -Mischkristall, bis die komplette Schmelze erstarrt ist (Punkt b). Bis zu Punkt c steigt die Löslichkeit für das Legierungselement B im  $\gamma$ -Mischkristall an und sinkt dann wieder bis Punkt d ab. Anschließend erfolgt die Umwandlung  $\gamma \rightarrow \beta$ . Bis Punkt e in **Abbildung 3.2** steigt der Anteil des  $\beta$ -Mischkristalls an. Danach erfolgt der eutektische Zerfall des  $\gamma$ -Mischkristalls zu  $\alpha$  und  $\beta$ . Unterhalb von Punkt e ändern sich nur noch die Zusammensetzung der Mischkristalle und deren Phasenanteile.

Da die Umwandlung von  $\gamma$ - zu  $\beta$ - Mischkristallen im festen Zustand abläuft, folgt für die homogene Keimbildung der folgende Ausdruck (vgl. [21, 36, 37]):

$$\Delta G_{KB} = \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot (\Delta G_{Umwandlung} - \Delta G_\epsilon) + 4\pi r^2 \gamma_{\alpha\beta} \quad (3.3)$$

Der Spannungsanteil in **Gleichung 3.3** ergibt sich aus der elastischen Verzerrung des Gefüges durch die Bildung der neuen Phase. Der kritische Keimradius lässt sich aus **Gleichung 3.3** bestimmen, indem  $\left. \frac{d\Delta G_{KB}}{dr} \right|_{r=r_{krit}} = 0$  gesetzt wird. Der kritische Radius ist dann

$$r_{krit} = -\frac{2\gamma_{\alpha\beta}}{\Delta G_{Umwandlung} - \Delta G_\epsilon}. \quad (3.4)$$

An der Stelle  $r_{krit}$  kann nun auch die zugehörige kritische freie Keimbildungsenthalpie  $\Delta G_{KB}(r_{krit}) = \Delta G^*$  bestimmt werden. Sie kann als Aktivierungsenergie für den Keimbildungsprozess verstanden werden.

Die elastische Verzerrungsenergie hängt von der Art des Einbaus der ausgeschiedenen Phase ab. Eine Beschreibung der auftretenden Verzerrungsenergie gibt Gottstein [36] an:

$$\Delta G_\epsilon = \frac{E_\alpha \delta^2}{1 - \nu_\alpha} (c_\beta - c_\alpha)^2 \cdot \varphi\left(\frac{c}{b}\right) \quad (3.5)$$

Dabei ist  $c_i$  die Konzentration der Spezies  $i$ ,  $E_\alpha$  und  $\nu_\alpha$  sind der Elastizitätsmodul bzw. die Querkontraktionszahl der Mutterphase (Matrix),  $\delta$  ist eine Funktion aus den Gitterparametern  $\delta = \frac{d(\ln a)}{dc}$  und  $\varphi$  ist ein Formfaktor für die Morphologie der Ausscheidung. In den Formfaktor fließt unter anderem ein, ob es sich um eine kohärente oder inkohärente Ausscheidung handelt (vgl. [36, 38]).

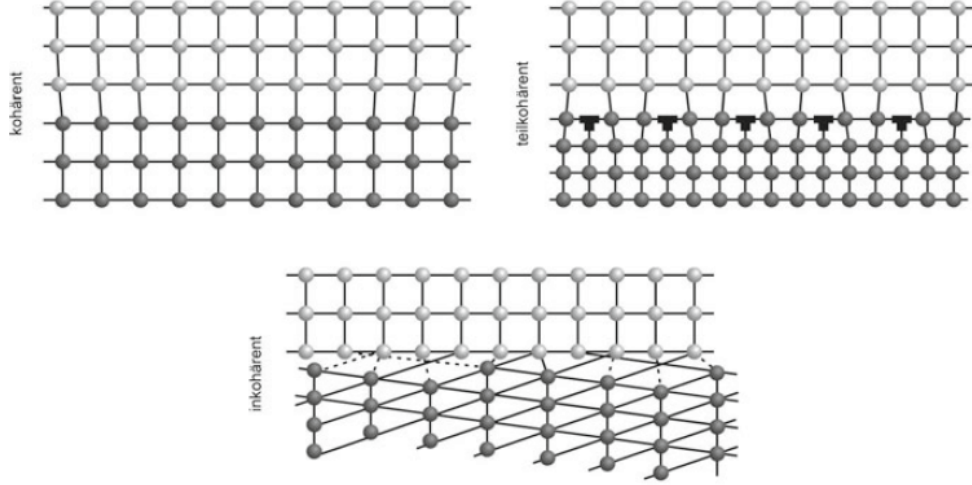


Abbildung 3.3: Verschiedene Grade der Kohärenz an Phasengrenzen [6]

### Heterogene Keimbildung

Die Betrachtung der homogenen Keimbildung hat einen Einblick in die energetischen Verhältnisse gegeben, die für einen Keim kritischer Größe notwendig sind. Bei der heterogenen Keimbildung findet die Bildung der kritischen Cluster an bevorzugten Stellen im Gitter statt. Das sind im Allgemeinen Fehlerstellen wie Einschlüsse, Korngrenzen oder Ähnliches. Für diese Fehler existiert bereits eine Grenzfläche in der Matrix, sodass die Energiebarriere, die zur Bildung einer Ausscheidung überwunden werden muss, verringert wird. Mathematisch kann dies einfach mit Hilfe eines zusätzlichen Terms in der Berechnung der freien Keimbildungsenthalpie beschrieben werden.

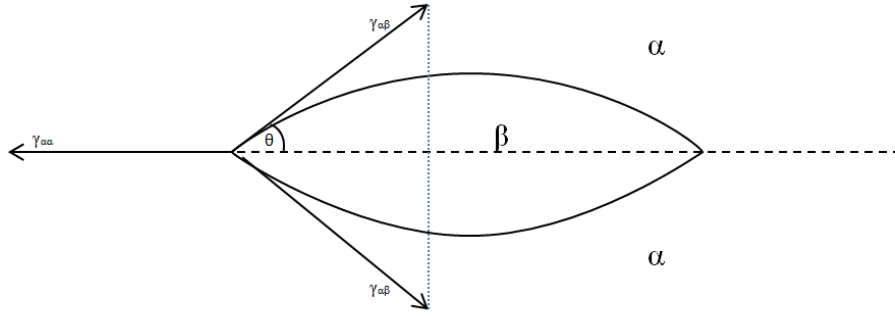
$$\Delta G_{KB} = -V (\Delta G_{Umwandlung} - \Delta G_\epsilon) + A_{\alpha\beta}\gamma_{\alpha\beta} - A_{\alpha\alpha}\gamma_{\alpha\alpha} \quad (3.6)$$

Hier ist  $\gamma_{\alpha\alpha}$  die Grenzflächenenergie der Fehlerstelle<sup>1</sup>. Die Freie Enthalpie der Keimbildung  $\Delta G_{KB}$  wird durch den Einbau der bereits existierenden Grenzfläche ( $\gamma_{\alpha\alpha}$ ) verringert. Der Unterschied zwischen homogener und heterogener Keimbildung kann auch mit Hilfe einer Funktion des Benetzungswinkels ausgedrückt werden. [39]

Abbildung 3.4 zeigt die geometrische Situation bei der Ausscheidungsbildung an einer vorhandenen Grenzfläche. Der Benetzungswinkel kann mit

$$\cos \Theta = \frac{\gamma_{\alpha\alpha}}{2\gamma_{\alpha\beta}} \quad (3.7)$$

<sup>1</sup>Die Grenzfläche wird als isotrop angenommen



**Abbildung 3.4:** Bildung einer Ausscheidung  $\beta$  in der Matrix  $\alpha$ . Der Benetzungswinkel ist der Proportionalitätsfaktor zwischen homogener und heterogener Keimbildung

berechnet werden. Mit  $\Delta G_{het} = \Delta G_{hom} \cdot f(\Theta)$  kann nun von der homogenen Keimbildung auf die heterogene Keimbildung umgerechnet werden. Dabei ist Funktion  $f(\Theta)$  ist durch

$$f(\Theta) = \frac{1}{2}(2 + \cos \Theta)(1 - \cos \Theta)^2 \quad (3.8)$$

gegeben.

## 3.2 Diffusion im Kristall und thermodynamische Berechnungen

Im Gegensatz zur Diffusion in Fluiden ist die Diffusion im Kristall eingeschränkt, da die diffundierenden Teilchen im Gleichgewicht nur auf diskreten Plätzen vorliegen können. Gerade große substitutionelle Atome können nur auf den Gitterplätzen der Matrix in eine stabile Lage finden und benötigen dafür Leerstellen an diesen Orten. Diese Situation macht die Diffusion der Substitutionsatome zum begrenzenden Faktor für das Wachstum der Ausscheidungen. Interstitielle Atome bewegen sich auf Zwischengitterplätzen und diffundieren aufgrund der dort herrschenden höheren Leerstellendichte und ihrer geringen Größe vergleichsweise schneller.

### 3.2.1 Diffusionsprozesse im Kristall

Die Phänomene der Festkörperdiffusion können in der atomaren Größenordnung gut beschrieben werden. Oberhalb des absoluten Nullpunktes der Temperaturskala schwingen die Gitteratome mit einer bestimmten Frequenz um ihre Ruhelage. Durch die Schwingungen kann es zu einem Sprung auf einen benachbarten Gitterplatz kommen. Die Sprungfrequenz  $\Gamma$  gibt die Häufigkeit solcher Sprünge an.

$$\Gamma = \nu e^{\frac{G_{\text{Sprung}}}{kT}} \quad (3.9)$$

Die Größe  $G_{\text{Sprung}}$  ist ein Maß für die Aktivierungsenergie, die für das Passieren einer energetisch ungünstigen Lage beim Sprung notwendig ist,  $k$  ist die Boltzmann-Konstante und  $T$  die Temperatur in Kelvin. Die Aktivierungsenergie ist davon abhängig wie der Sprung vollzogen wird. Für substitutionelle Atome ist der Sprung in eine Leerstelle energetisch am günstigsten, für interstitielle Atome gibt es außerdem den Zwischengittermechanismus, bei dem sich das diffundierende Atom zwischen den Matrixatomen "hindurchzwängt". Unabhängig von dem Diffusionsmechanismus und der Kristallstruktur gilt eine fundamentale Beziehung zwischen Diffusionskoeffizient und Sprungfrequenz.

$$D = \frac{\lambda^2}{6} \Gamma \quad (3.10)$$

Die Sprungweite  $\lambda$  lässt sich aus der Kristallstruktur und den möglichen Sprungrichtungen ableiten [36]. In den Ausscheidungsmodellen wird im Normalfall eine temperaturabhängige Diffusionskonstante für jedes der Elemente verwendet, die im betrachteten Prozess von Bedeutung sind. Dies reduziert den Rechenaufwand erheblich, da für eine atomistische Betrachtung ein molekulardynamisches Modell verwendet werden müsste, welches jedoch nicht für große Simulationsvolumina geeignet ist.



### 3.2.2 Thermodynamische Berechnungen von Ausscheidungsprozessen

Die Bildung einer Ausscheidung kann durch eine Reaktionsgleichung beschrieben werden. Abhängig vom betrachteten System müssen dabei Mehrphasensysteme und die Wechselwirkungen zwischen den Elementen des Systems in der Berechnungen mit berücksichtigt werden. Vernachlässigt man im ersten Ansatz die Wechselwirkungen, so kann man beispielsweise für die Ausscheidung von Zementit in einem unlegierten Stahl die nachfolgende Reaktionsgleichung aufstellen:



Im Standardzustand kann aus Tabellenwerken (z.B. [40]) oder thermodynamischen Datenbanken die Freie Bildungsenthalpie des Zementits entnommen werden. Mit Hilfe dieser Information und dem Massenwirkungsgesetz für diese Reaktionsgleichung lässt sich die Gleichgewichtskonstante und letztlich auch der Gleichgewichtsgehalt der Zementitausscheidung berechnen. Das Massenwirkungsgesetz für diese Reaktion lautet:

$$K_{eq} = \frac{a(Fe_3C)}{a(Fe)^3 \cdot a(C)} \quad (3.12)$$

Aus der Temperatur und der Freien Standardbildungsenthalpie  $\Delta G_R^0$  des Zementits lässt sich die Gleichgewichtskonstante für die vorliegende Situation berechnen.

$$K_{eq} = e^{-\frac{\Delta G_R^0}{R \cdot T}} \quad (3.13)$$

Die Aktivität des Zementits kann zur Vereinfachung als 1 angenommen werden. Bei einem großen Eisenanteil der Matrix ist die Aktivität des Eisens näherungsweise gleich dem Molenbruch, sodass damit die Aktivität des Kohlenstoffs bestimmt werden kann. Ähnliche Berechnungen können für komplexere Systeme vorgenommen werden, erfordern jedoch einen höheren Aufwand aufgrund der vielfach nicht bekannten Aktivitäten und Freien Enthalpien in Multiphasensystemen. Zur Vereinfachung der Berechnung werden häufig Löslichkeitsprodukte oder thermodynamische Berechnungsanwendungen verwendet. Im Falle dieser Arbeit dient die Software ThermoCalc zur Bestimmung der Gleichgewichtsgehalte und Reaktionsenergien bzw. -enthalpien.

#### Berechnung der Freien Bildungsenthalpie mit Hilfe von ThermoCalc

Zur Berechnung der Freien Bildungsenthalpien mit ThermoCalc wird eine Schnittstelle zu Matlab genutzt. Im Matlabcode wird zuerst die Legierung festgelegt und dann an ThermoCalc übergeben. Der Programmcode sorgt dafür, dass ThermoCalc abhängig von dem vorliegenden Zustand und der Änderung der Gehalte sowie der Temperatur eine oder mehrere Berechnungen durchführt.

Liegt eine Temperaturänderung vor, so wird der Gleichgewichtszustand erneut berechnet. Hierzu wird die Startzusammensetzung der Legierung bei der jeweiligen Temperatur betrachtet. Zusätzlich wird ein Ungleichgewichtszustand bestimmt, der vorliegt, wenn alle noch in Lösung befindlichen Elemente nicht in die Ausscheidungen gelangen können. Um diese Berechnung zu ermöglichen, wird bei ThermoCalc die Bildung einer Ausscheidungsphase per Befehl unterbunden.

Es liegen nun zwei Zustände vor, zu denen alle notwendigen thermodynamischen Größen bekannt sind. Aus diesen Zuständen kann nun die Reaktionsneigung in die eine oder andere Richtung berechnet werden.

Es liegen für die Berechnung die folgenden Daten vor:

- Chemische Zusammensetzung des Stahls
- Temperaturen (der Berechnungsschritte)
- Aktivitäten der Elemente im übersättigten Zustand ( $a_i^{sup}$ )
- Aktivitäten der Elemente im Gleichgewichtszustand ( $a_i^{eq}$ )
- Im Austenit löslicher Anteil der Legierungselemente ( $x_i^{eq}$ )

Diese Daten reichen aus, um die Freien Bildungsenthalpien zu bestimmen. Die gesuchte Größe wird dabei für eine Reaktion



berechnet, indem sowohl für den übersättigten Zustand, als auch für das Gleichgewicht die Freie Enthalpie nach der Definition

$$\Delta G^{sup/eq} = -R \cdot T \cdot \ln \frac{a_{A_x B_y}}{a_{A^x} \cdot a_{B^y}} \quad (3.15)$$

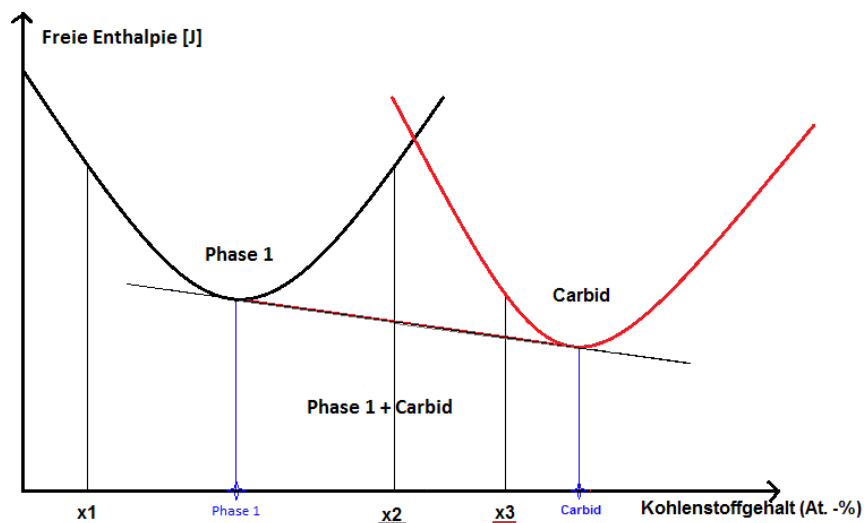
bestimmt wird. Anschließend wird die Differenz der beiden Zustände gebildet:  $\Delta G = \Delta G^{eq} - \Delta G^{sup}$ . Diese Differenz der Freien Enthalpien ist die Freie Bildungsenthalpie für die betrachtete Reaktion. Sie wird zu Null, wenn die Reaktion unter den gegebenen Randbedingungen nicht stattfinden kann. Eine weitere Möglichkeit zur Berechnung der freien Reaktionsenthalpie besteht darin, diese direkt von ThermoCalc berechnen zu lassen.

### 3.2.3 Funktionsweise von ThermoCalc

Wie bereits beschrieben, handelt es sich bei ThermoCalc um eine Software zur Berechnung von thermodynamischen Gleichgewichten. Hierzu beinhaltet das Programm mehrere Datenbanken, die für jeweils bestimmte Anwendungsbiete zu verwenden sind. Im Fall dieser Arbeit wird mit der Datenbank "TCFE 6"<sup>2</sup>, bzw. einer speziellen Datenbank für hochmanganhaltige Stähle gerechnet.

Die Datenbanken enthalten für alle erfassten reinen Phasen Polynome, die die Freien Enthalpien der Phasen widerspiegeln. Es können für die Berechnung eines Gleichgewichts verschiedene Phasen zugelassen werden. Wird nun ein System aus mehreren Stoffen definiert, dass in der Lage ist, verschiedene Phasen zu bilden, so wird das energetische Minimum dieses Systems gesucht, das dem Gleichgewichtszustand entspricht.

Als anschauliches Beispiel sei ein fiktives System aus einem kristallinen Element und Kohlenstoff, bei einer festgelegten Temperatur und einem konstanten Druck definiert. Zur Vereinfachung wird eine Temperatur gewählt, bei der lediglich ein Carbid und die fiktive Phase 1 im Gleichgewicht existieren können (beides reine Phasen). Sowohl für die Carbid-, als auch für die andere Phase sind in der Datenbank Funktionen für die Freie Enthalpie hinterlegt. Bei dem gewählten System hängt die Freie Enthalpie der Phasen nur noch vom Kohlenstoffgehalt ab. Die folgende **Abbildung 3.5** stellt das gewählte System dar.



**Abbildung 3.5:** Gleichgewichtslagen von 3 verschiedenen Legierungen im fiktiven System

Die Legierung "x1" hat einen geringen Kohlenstoffgehalt. Die Freie Enthalpie des Systems ist am geringsten, wenn eine reine Phase 1 mit einem Kohlenstoffgehalt von x1 vorliegt. Bei "x2" sind zwei Phasen stabil: Phase 1 mit einem Kohlenstoffgehalt, der mit dem blauen Stern und der Bezeichnung "Phase 1" markiert ist, sowie eine Carbidphase, deren Kohlenstoffgehalt bei der Markierung "Carbid" liegt. Die Mengen der jeweiligen Phasen lassen sich über das Hebelgesetz bestimmen. Dazu wird eine Tangente an die beiden Freien Enthalpiekurven

<sup>2</sup>Diese Datenbank beinhaltet alle gängigen Legierungselemente und ist für die Berechnung von Gleichgewichten im Bereich der Eisenwerkstoffe sehr gut zu verwenden.

angelegt, die durch den Kohlenstoffgehalt des Gesamtsystems in zwei Hebel unterteilt wird. Je länger der Hebelarm zu einer Phase ist, desto geringer ist deren Gehalt im Gesamtsystem. Bei der Legierung "x2" besteht das Beispielsystem ungefähr zu gleichen Teilen aus Phase 1 und der Carbidphase.

Die dritte Legierung "x3" hat einen noch höheren Kohlenstoffgehalt. Der Hebelarm zur Carbidphase wird dadurch kürzer. Es ist also ein höherer Anteil an Carbidphase enthalten.

In Systemen mit mehreren Phasen und/oder mehreren Freiheitsgraden erhöht sich die Komplexität der Gleichgewichtsbestimmung. Grundsätzlich wird aber immer das energetische Minimum gesucht. Dabei bietet ThermoCalc die Möglichkeit, nach dem globalen Minimum zu suchen (Standardeinstellung), oder auch lokale Minima zu finden.

Das Suchen von lokalen Minima kann dazu genutzt werden, Punkte abseits vom Gleichgewichtszustand zu finden, die anderweitig nicht berechnet werden könnten. In dieser Arbeit ist das beispielsweise notwendig, um eine übersättigte Austenitphase zu berechnen.

### 3.3 Löslichkeitsprodukte

Löslichkeitsprodukte finden in vielen thermodynamischen Berechnungen Anwendung, wenn es darum geht Prozesse zu charakterisieren, die in Abhängigkeit vom Sättigungszustand einer (festen) Lösung ablaufen. Die Löslichkeitsprodukte sind empirische Gleichungen, die das Verhalten der Lösungen näherungsweise darstellen und grundsätzlich nur für einen bestimmten Bereich gültig sind. Die Tabelle zeigt einige Löslichkeitsprodukte mit ihren Gültigkeitsbereichen (soweit diese angegeben waren).

| Nr.            | Löslichkeitsprodukt   | Gültigkeitsbereich                   |
|----------------|---|--------------------------------------|
| Niobnitrid     |   |                                      |
| A1             | $\log[Nb][N] = -(10230/T) + 2,96$                             | Austenitischer Stahl [7, 41]         |
| A2             | $\log[Nb][N] = -(11880/T) + 5,09$                             | Fe-Nb-Ti-V-C-N System [42]           |
| A3             | $\log[Nb][N] = -(9940/T) + 3,82$                              | Stahl mit geringem C-Gehalt [20]     |
| Niobcarbid     |   |                                      |
| B1             | $\log[Nb][C] = -(6770/T) + 2,26$                              | geringer C-Gehalt [20, 43, 44]       |
| B2             | $\log[Nb][C] = -(7510/T) + 2,96$                              | Austenitischer Stahl [7]             |
| B3             | $\log[Nb][C] = -(5600/T) + 1,74$<br>$+ [C][(1380/T) - 0,027]$ | Fe-Nb-Ti-V-C-N System [42]           |
| B4             | $\log[Nb][C] = -(7290/T) + 3,04$                              | unlegierter Stahl <2% Mn [41]        |
| Titannitrid    |   |                                      |
| C1             | $\log[Ti][N] = -(8000/T) + 0,32$                              | keine Angabe [7, 25]                 |
| C2             | $\log[Ti][N] = -(14890/T) + 4,35$                             | Fe-Nb-Ti-V-C-N System [42, 45]       |
| Titancarbid    |   |                                      |
| D1             | $\log[Ti][C] = -(7000/T) + 2,75$                              | keine Angabe [7, 25, 43, 44]         |
| D2             | $\log[Ti][C] = -(7430/T) + 3,23$<br>$+ [C][(1300/T) - 0,03]$  | Fe-Nb-Ti-V-C-N System [42]           |
| Vanadiumnitrid |   |                                      |
| E1             | $\log[V][N] = -(8330/T) + 3,46$                               | keine Angabe [43, 44]                |
| E2             | $\log[V][N] = -(7840/T) + 3,02$                               | Austenitisch <2% Mn [12, 13]         |
| E3             | $\log[V][N] = -(6680/T) + 2,21$                               | Fe-Nb-Ti-V-C-N System [42]           |
| Vanadiumcarbid |   |                                      |
| F1             | $\log[V][C] = -(9500/T) + 6,72$                               | Austenitischer Stahl <2% Mn [12, 13] |
| F2             | $\log[V][C] = -(2980/T) + 1,32$<br>$+ [C][(1160/T) - 0,2]$    | Fe-Nb-Ti-V-C-N System [42]           |

**Tabelle 3.1:** Verschiedene Löslichkeitsprodukte mit Gültigkeitsbereichen  
(Einheiten:  $T$  in K, Zusammensetzung in Gew.-%)

Nachfolgend werden die Löslichkeitsprodukte grafisch dargestellt. Dabei werden die Bezeichnungen entsprechend **Tabelle 3.1** benutzt. Auffällig ist, dass bei den Löslichkeitsprodukten des Vanadiumcarbids und des Titannitrids starke Abweichungen zwischen den verschiedenen Löslichkeitsprodukten auftreten.

Die in der **Abbildung 3.6** dargestellten Löslichkeitsprodukte wurden experimentell bestimmt und gelten daher nur für die angegebenen Legierungen. Die Formeln, bei denen es keine Angabe zur Anwendbarkeit des Löslichkeitsproduktes gibt, gelten (so kann aus dem Kontext geschlossen werden) vermutlich auch

für austenitische Stähle mit geringem Kohlenstoff und Mangangehalt. Um eine ausreichend genaue Beschreibung der Löslichkeitsverhältnisse in hochmanganhaltigen Stählen zu erhalten werden zusätzliche Berechnungen mit der Software ThermoCalc<sup>3</sup> durchgeführt. Diese Software dient zur Berechnung von Gleichgewichtszuständen in Mehrkomponentensystemen und ist aus diesem Grund gut dafür geeignet, Löslichkeitsprodukte, bzw. direkt die Löslichkeiten einzelner Elemente, für die in dieser Arbeit betrachteten Legierungen zu berechnen (siehe auch **Abschnitt 3.2.3**).

### 3.3.1 Anwendung der Löslichkeitsprodukte

Die Löslichkeitsprodukte können dazu genutzt werden die Bildungsreaktion von Carbiden und Nitriden unter der Fragestellung zu betrachten, ob sie bei bestimmten Konzentrationen und Temperaturen stattfinden. Hierzu wird die Reaktion in der Form



für die Elemente  $[A]$  und  $[B]$  in Lösung, die zur Ausscheidung  $(A_x B_y)$  reagieren, betrachtet. Aus dieser kann nun mit dem Massenwirkungsgesetz die Gleichgewichtskonstante  $K_{eq}$  berechnet werden. Für die angegebene **Reaktionsgleichung 3.16** lautet das Massenwirkungsgesetz

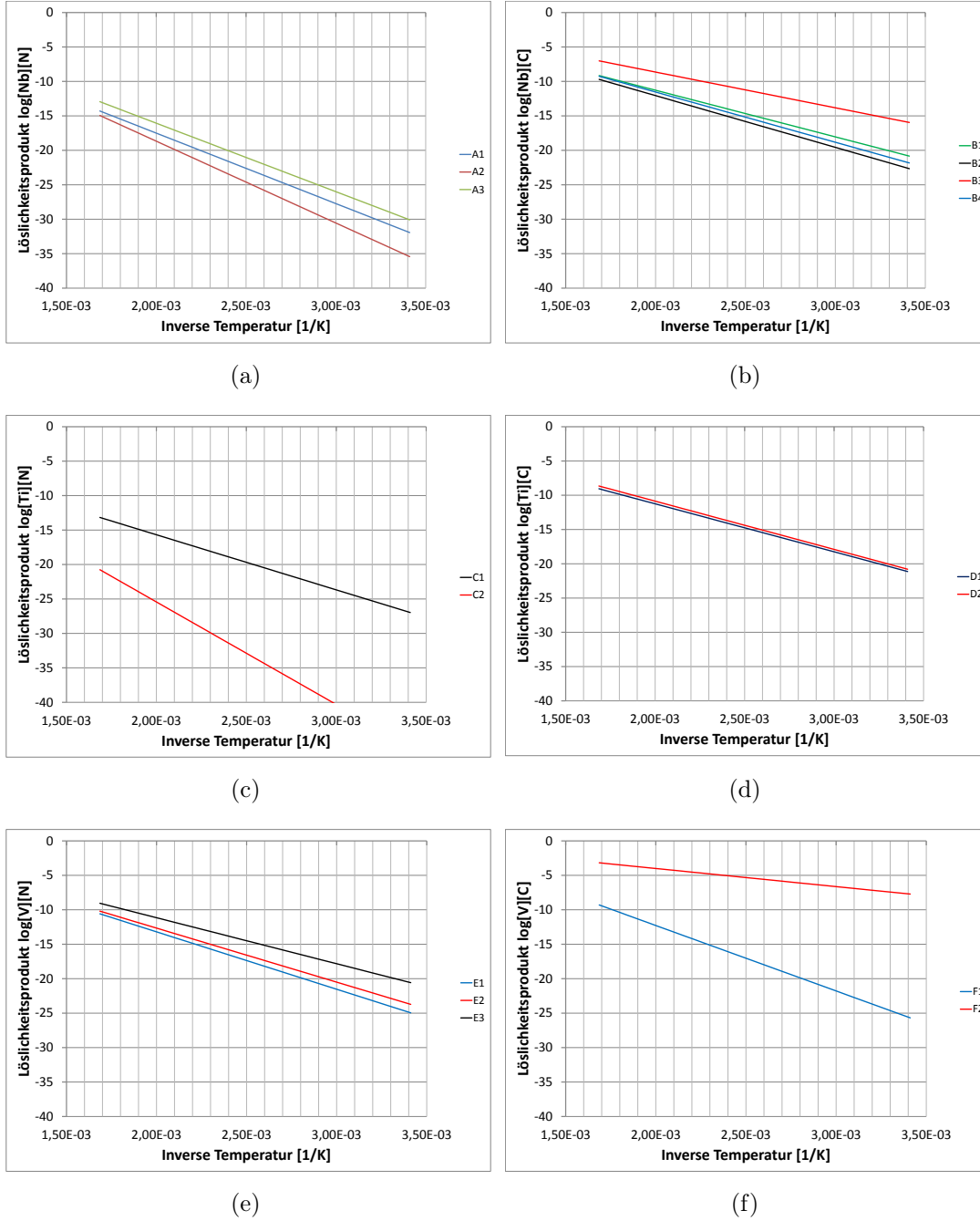
$$K_{eq} = \frac{a(A_x B_y)}{a(A)^x \cdot a(B)^y} \quad (3.17)$$

Ein Vergleich mit dem Löslichkeitsprodukt des jeweiligen Zustandes zeigt dann an, wie die Reaktion bezüglich des Gleichgewichtszustandes liegt und ist somit eine Beschreibung des Sättigungszustandes. Ist die Freie Standardbildungsenthalpie der Reaktion bekannt, so kann für die Gleichgewichtskonstante der Ausdruck

$$K_{eq} = e^{-\frac{\Delta G_R^0}{R \cdot T}} \quad (3.18)$$

benutzt werden. In dieser Gleichung ist  $R$  die Gaskonstante und  $T$  die Temperatur in Kelvin. Es ist zu beachten, dass **Gleichung 3.18** nur für den Gleichgewichtszustand gilt und nichts darüber aussagt, ob die Reaktion stattfindet. Hierzu muss der Ist-Zustand mit der Gleichgewichtslage verglichen werden, z.B. mit Hilfe eines Löslichkeitsproduktes. Dieser Vergleich ergibt dann, wo das System bezüglich des Gleichgewichtszustandes liegt. Bei einer vorliegenden Unter- oder Übersättigung strebt das System dem Gleichgewicht entgegen.

<sup>3</sup>ThermoCalc Version S ist eine Software der "Foundation for Computational Thermodynamics", Stockholm, Schweden. Im Rahmen des RFCS Projektes wurde speziell für die hochmanganhaltigen Stähle eine Datenbank angelegt, um eine optimale Beschreibung der Gleichgewichtszustände zu erhalten.



**Abbildung 3.6:** Verlauf der Löslichkeitsprodukte für Niobnitrid (a), Niobcarbid (b), Titannitrid (c), Titancarbid (d), Vanadiumnitrid (e) und Vanadiumcarbid (f)

# 4 Modellansätze zur Simulation von Ausscheidungsprozessen

In diesem Kapitel werden einige in der Literatur veröffentlichte Modelle vorgestellt. Am Ende wird abgewägt, welche Modellanpassungen vorgenommen werden müssten, damit das Modell bei der aktuellen Problemstellung angewendet werden könnte.

## 4.1 Modelle nach Saito und Liu

Saito et al. [24] entwickelten ein ComputermodeLL zur Beschreibung von Niobcarbonitriden in High Strength Low Alloy (HSLA) Stählen. Auf den gleichen Grundüberlegungen beruht auch das Modell von Liu et al. [46], das die Bildung von Titancarbonitriden in Austenit beschreibt. Da auch hier die klassische Keimbildungstheorie Anwendung findet [47], ändern sich im Vergleich zu den hochmanganhaltigen Stählen lediglich die Beschreibung der Gleichgewichtszustände und die vorliegenden Grenzflächenenergien.

Zu jedem Zeitschritt bei der Berechnung wird bei den Modellen die Keimbildungsrate kalkuliert und anschließend mit einem weiteren Teilmodell das Wachstum dieser Keime bestimmt.

$$J(t) = N(t)\beta^* Z e^{-\frac{\Delta G^*}{k \cdot T}} e^{-\frac{\tau}{t}} \quad (4.1)$$

Hier ist:

$\beta^*$  – Anzahl der Atome, die die Oberfläche des kritischen Keimes pro Zeiteinheit erreichen  $\left[\frac{1}{s}\right]$  (siehe **Gleichung 4.2**)

$Z$  – Zeldovich-Faktor (siehe **Gleichung 4.3**)

$\Delta G^*$  – Freie Enthalpie zur Bildung eines kritischen Keimes  $[J]$  (siehe **Gleichung 4.4**)

$\tau$  – Inkubationszeit  $[s]$  (siehe **Gleichung 4.5**)

$$\beta^* = \frac{16\pi\gamma_{\alpha\beta}^2 D x_\beta L}{a^4 \Delta G_{Umwandlung}^2} \quad (4.2)$$



$$Z = \frac{V_\alpha \Delta G_{Umwandlung}^2}{8\pi \sqrt{kTK\gamma_{\alpha\beta}^3}} \quad (4.3)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi K\gamma_{\alpha\beta}^3}{3\Delta G_{Umwandlung}^2} \quad (4.4)$$

$$\tau = \frac{8ktK\gamma_{\alpha\beta}a^4}{Dx_\beta V_\alpha \Delta G_{Umwandlung}^2 L} \quad (4.5)$$

$$\Delta G_{Umwandlung} = \frac{kT}{V_\alpha} \ln \left( \frac{x_{eq}}{x_\beta} \right) \quad (4.6)$$

Für Kugelkappen sind die Formfaktoren:  $K = \frac{1}{4}(2 - 3\cos(\Theta) + 4\cos^3(\Theta))$  und  $L = 1 - \cos(\Theta)$ . Die oben genannten Gleichungen nach [24] ergeben eine kompakte Beschreibung der Keimbildung. Mit den Faktoren  $K$  und  $L$  ist auch die heterogene Keimbildung inkludiert (vgl. **Abbildung 3.4**). Über eine Manipulation des Parameters  $\Delta G^*$  kann die bevorzugte Keimbildung an Korngrenzen abgebildet werden.

#### 4.1.1 Wachstumskinetik

Das Keimwachstum wird in der Arbeit von Saito et al. [24] mit Hilfe der Volumendiffusion modelliert. Dazu werden Ansätze von Kolmogorov, Johnson, Mehl und Avrami genutzt [48–50]. Effekte, wie eine schnellere Diffusion entlang von Korngrenzen oder Versetzungen, werden vernachlässigt. Zudem wird lediglich eine mittlere Größe der Ausscheidungen sowie ein Volumenanteil an Ausscheidungen berechnet.

Zusätzlich werden Literaturdaten für die chemische Triebkraft der Keimbildung, sowie für die Oberflächenenergie verwendet. Diese sind lediglich für die in der Veröffentlichung genannten Materialien gültig. Das präsentierte Modell stellt mittels empirischer Parameter den mittleren Durchmesser und den ausgeschiedenen Volumenanteil dar. Für eine physikalische Modellierung müssen die empirischen Größen durch geeignete Modelle ersetzt werden. Außerdem soll das neu entwickelte Ausscheidungsmodell Größenklassen darstellen, sodass auch die Wachstumskinetik neu modelliert werden müsste.

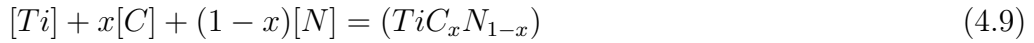
## 4.2 Modell nach Wang

Wang et al. [25] präsentieren ein analytisches Modell, dass die Ausscheidungskinetik während des isothermen Haltens mit anschließender Hochtemperaturumformung bei mikrolegierten Stählen mit Titan abbilden soll.

Die Freien Enthalpien werden hier über Löslichkeitsprodukte dargestellt. Ein Ansatz, der mit Hilfe der Berechnung passender Löslichkeitsprodukte für hohe Mangangehalte mit ThermoCalc wahrscheinlich auch nutzbar sein könnte.

### 4.2.1 Thermodynamik

Zuerst werden die zugrunde liegenden Bildungsreaktionen für die Ausscheidungen aufgestellt:



In diesen Gleichungen stehen [...] für gelöste Stoffe und (...) für die Ausscheidungen.  $x$  ist der Anteil von Kohlenstoff in den Carbonitriden. Die Gleichungen 4.7 und 4.8 bilden die Titancarbid und Titanitride ab, die an der Bildung von Titancarbonitriden beteiligt sind.

Aus den Gleichungen werden nun die Gleichgewichtskonstanten bestimmt:

$$K_1 = \frac{x}{[Ti][C]}, K_2 = \frac{1-x}{[Ti][N]} \quad (4.10)$$

Womit dann leicht die Freien Enthalpien dieser Reaktionen unter Standardbedingungen berechnet werden können.

$$\Delta G_1 = -RT \ln(K_1) \quad (4.11)$$

$$\Delta G_2 = -RT \ln(K_2) \quad (4.12)$$

Zur Vereinfachung werden auch für die  $TiC_xN_{1-x}$  Phase die Löslichkeitsprodukte für  $TiN$  und  $TiC$  benutzt:

$$\log\left(\frac{[Ti][C]}{x}\right) = A_1 - \frac{B_1}{T} \quad (4.13)$$

$$\log\left(\frac{[Ti][N]}{1-x}\right) = A_2 - \frac{B_2}{T} \quad (4.14)$$

Für die Berechnung werden die in **Tabelle 4.1** angegebenen Werte verwendet. Wenn von stöchiometrischen  $TiC_xN_{1-x}$  Ausscheidungen ausgegangen wird, gilt:

$$\frac{Ti - [Ti]}{C - [C]} = \frac{M_{Ti}}{xM_C} \quad (4.15)$$

$$\frac{Ti - [Ti]}{N - [N]} = \frac{M_{Ti}}{xM_N} \quad (4.16)$$

| Parameter                   | Symbol          | Wert                  |
|-----------------------------|-----------------|-----------------------|
| Löslichkeitsparameter       | $A_1$           | 2,75                  |
|                             | $B_1$           | 7000                  |
|                             | $A_2$           | 0,32                  |
|                             | $B_2$           | 8000                  |
| Matrixdiffusion von Ti      | $D_0[m^2/s]$    | $0,15 \cdot 10^{-4}$  |
|                             | $Q[J/mol]$      | $251 \cdot 10^3$      |
| Gerichtete Diffusion von Ti | $D_0[m^2/s]$    | $0,15 \cdot 10^{-4}$  |
|                             | $Q_d[J/mol]$    | $167 \cdot 10^3$      |
| Grenzflächenenergie         | $\gamma[J/m^2]$ | 0,20                  |
| Schermodul                  | $\mu[N/m^2]$    | $40 \cdot 10^9$       |
| Molares Volumen             | $v[m^3/mol]$    | $1,212 \cdot 10^{-5}$ |
| Burgers Vektor              | $b[m]$          | $0,26 \cdot 10^{-9}$  |

**Tabelle 4.1:** Konstanten für die Modellrechnung nach Wang [10, 11]

mit:

$M_i$  – Molare Masse der Spezies i  $[\frac{g}{mol}]$

$Ti, C, N$  – Anfangszusammensetzung der Probe  $[-]$

## 4.2.2 Keimbildung und Kinetik

Zur Bildung eines kugelförmigen Keimes beträgt die Änderung der Freien Enthalpie

$$\begin{aligned} \Delta G_{KB} &= \Delta G_{chem} + \Delta G_{\gamma} + \Delta G_{Versetzung} \\ &= \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_{Umwandlung} + 4\pi r^2 \gamma - 2Ar. \end{aligned} \quad (4.17)$$

Die Änderungen der Freien Enthalpien  $\Delta G_{chem}$ ,  $\Delta G_{\gamma}$  und  $\Delta G_{Versetzung}$  stehen - in dieser Reihenfolge - für die Änderung der Freien Enthalpie der Phasenumwandlung, der Änderung der Freien Grenzflächen- und der Änderung der Freien Versetzungsenthalpie. Die Änderung der Freien Enthalpie aus der Phasenumwandlung  $\Delta G_{Umwandlung}$  kann mit

$$\Delta G_{Umwandlung} = \frac{1}{v} (-19,1446B_1 + 19,1446T(A_1 - \log([Ti]_0[C]_0))) \quad (4.18)$$

berechnet werden. Der Index  $_0$  bei den Ausscheidungsbildnern gibt an, dass es sich um die gelösten Konzentrationen vor Beginn der Ausscheidungsbildung handelt. Die Variable  $A$  in **Gleichung 4.17** ist die Energie einer Versetzung und berechnet sich zu  $A = \frac{\mu \cdot b^2}{4\pi(1-\nu)}$  für Linienversetzungen bzw.  $A = \frac{\mu \cdot b^2}{4\pi}$  für Schraubenversetzungen. Wang [25] verwendet für sein Modell ausschließlich Lini-

enversetzungen, da diese die bevorzugten Ausscheidungsstellen seien. Aus den vorangegangenen Berechnungen leiten sich zwei Lösungen ab:

$$r_* = -\frac{\sigma}{\Delta G_{Umwandlung}} \left( 1 + \left( 1 + \frac{A\Delta G_{Umwandlung}}{2\pi\sigma^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right) \quad (4.19)$$

und

$$r_0 = -\frac{\sigma}{\Delta G_{Umwandlung}} \left( 1 - \left( 1 + \frac{A\Delta G_{Umwandlung}}{2\pi\sigma^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right). \quad (4.20)$$

Damit kann die kritische Freie Keimbildungsenthalpie berechnet werden. Diese ergibt sich zu:

$$\Delta G^* = \Delta G(r^*) - \Delta G(r_0) = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G_{Umwandlung}^2} \left( 1 + \frac{A\Delta G_{Umwandlung}}{2\pi\sigma^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (4.21)$$

### 4.2.3 Keimbildungsrate im stationären Zustand

Die Keimbildungsrate im stationären Zustand  $J$  wird mit Hilfe der klassischen Keimbildungstheorie beschrieben. Wang et al. nutzen dazu den Ansatz nach [51].

$$\begin{aligned} J &= N\beta^* p\nu \cdot \pi\rho b^2 e^{-\frac{Q_d}{kT}} e^{-\frac{\Delta G^*}{kT}} \\ &= K \cdot \rho b^2 \cdot d^{*2} e^{-\frac{Q_d}{kT}} e^{-\frac{\Delta G^*}{kT}} \end{aligned} \quad (4.22)$$

mit:

- $d^*$  - Durchmesser des kritischen Keims [m]
- $Q_d$  - Aktivierungsenergie für gerichtete Diffusion [J]
- $K$  - temperaturunabhängiger Faktor zur Vereinfachung [–]

Die zeitabhängige Keimbildungsrate kann vereinfacht mit

$$J(t) = J \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \quad (4.23)$$

ausgedrückt werden. Da die Zeit  $t$  die bei einem Versuch verstreicht i.A. wesentlich größer ist, als die Inkubationszeit  $\tau$ , kann die Gesamtzahl an Keimen wegen  $J(t) \rightarrow 0$  am Ende der Keimbildung zu  $N_{ges} = \int_0^\infty J \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) dt = J\tau_1 \cdot \tau_1$  berechnet werden. Der Keimbildungsprozess ist bei verformten Proben in der Regel nach wenigen Sekunden abgeschlossen.

#### 4.2.4 Keimwachstum

Wang et al. [25] geben an, dass der geschwindigkeitsbegrenzende Faktor für den Wachstumsprozess der Ausscheidungen die Diffusion des Titans aus der Matrix an die Versetzungslinien ist. Im Bereich der Versetzungslinien ist die Diffusion beschleunigt. Es wird im englischen Sprachgebrauch in diesem Zusammenhang von "pipe diffusion" (deutsch: Schlauchdiffusion) gesprochen.

Es gibt einen Verdickungseffekt der sogenannten "Versetzungspipelines", der durch die nachfolgende Gleichung beschrieben wird. Die Gleichung wurde auf Basis der Zener-Approximation entwickelt [52].

$$d_{pipe} = \lambda(Dt)^{-\frac{1}{2}} \quad (4.24)$$

In dieser Formel steht  $d_{pipe}$  für den Durchmesser der Versetzungspipeline,  $D$  ist der Diffusionskoeffizient des Titans in der Matrix und  $\lambda$  ist ein Parameter, der mit der Übersättigung verknüpft ist.

$$\lambda = 2 \left( \frac{2(C_0 - C_I)}{C_p - C_I} \right) \quad (4.25)$$

mit:

- $C_0$  – Anfangskonzentration des Titans [–]
- $C_I$  – Titankonzentration an der Grenzfläche [–]
- $C_p$  – Titankonzentration in der Ausscheidung [–]

#### Ausscheidungs-Temperatur-Zeit Diagramm

Die Ausscheidungskinetik lässt sich für einen umgeformten Austenit mit einer Gleichung von Avrami beschreiben [50].

$$X = 1 - \exp(-Bt^n) \quad (4.26)$$

Wobei  $B$  und  $n$  für die Ratenkonstante bzw. für den Avrami-Exponenten stehen. Die Ratenkonstante gibt ein zeitproportionales Ausscheidungsverhalten an, während der Exponent  $n$  zum Ende der Ausscheidungsreaktion an Einfluss gewinnt und die Reaktion zu einem Grenzwert abflachen lässt. Häufig wird **Gleichung 4.26** auch wie folgt ausgedrückt.

$$X = 1 - \exp\left(-N \cdot \frac{1}{4}\pi y^2\right) = 1 - \exp\left(-\frac{1}{4}\pi I\tau_1 l\lambda^2 Dt\right) \quad (4.27)$$

Es ist ersichtlich, dass  $B = -\frac{1}{4}\pi I\tau_1 l\lambda^2 D$  und  $n = 1$  gilt. Wird eine Startzeit  $t_{0,05}$  definiert, zu der 5% der Ausscheidungen entstanden sind, kann der folgende Ausdruck erhalten werden:

$$\log t_{0,05} = -\frac{1}{n}(-1,28994 - \log B) \quad (4.28)$$

Das Einsetzen der oben genannten Parameter für  $B$  und  $n$  ergibt:

$$\begin{aligned} \log t_{0,05} = & -1,28994 - \log C - \log \frac{15\pi\tau_1\rho b^1 2l\lambda^2}{8D_0^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{2(C_0-C_I)}{C_p-C_I}\right)^{\frac{3}{2}}} \\ & - 2\log 2r^* + \frac{(1+\beta)^{\frac{3}{2}}\Delta G^* + \frac{5}{3}Q}{\ln 10 \cdot kT} \end{aligned} \quad (4.29)$$

Dieser Term kann mit einigen Annahmen vereinfacht werden [25]:

$$\frac{\log t_{0,05}}{\log t_0} = -1,28994 - 2\log 2r^* + \frac{(1+\beta)^{\frac{3}{2}}\Delta G^* + \frac{5}{3}Q}{\ln 10 \cdot kT} \quad (4.30)$$

In diese Gleichung können nun die Parameter aus **Tabelle 4.1** eingesetzt werden, um das Ausscheidungs-Temperatur-Zeit Diagramm abzuleiten. Die Begrenzung der Anwendbarkeit auf die Beschreibung der Ausscheidungsbildung ergibt sich auch hier wieder aus den thermodynamischen Betrachtungen, die für hohe Mangangehalte nicht mehr gültig sind. Generell erhält man bei der Berechnung nach Wang auch nur einen mittleren Ausscheidungsdurchmesser und den ausgeschiedenen Anteil. Durch die Berechnung der Wachstumkinetik mithilfe des Avrami Ansatzes und die Verwendung von Löslichkeitsprodukten sind große Teile des Modells empirischer Natur und somit nur für einen begrenzten Anwendungsbereich gültig. Die zugrunde liegenden Modellansätze wie in [51] und [52] können jedoch verwendet werden, um ein physikalisches Ausscheidungsmodell zu erstellen.

## 4.3 Modell nach Okaguchi

### 4.3.1 Struktur des Modells

Das Modell nach Okaguchi und Hashimoto[7] beschreibt die Carbonitrid Ausscheidung während des Warmumformens von Nb-Ti HSLA Lagerstählen. **Abbildung 4.1** veranschaulicht die Struktur des Modells.

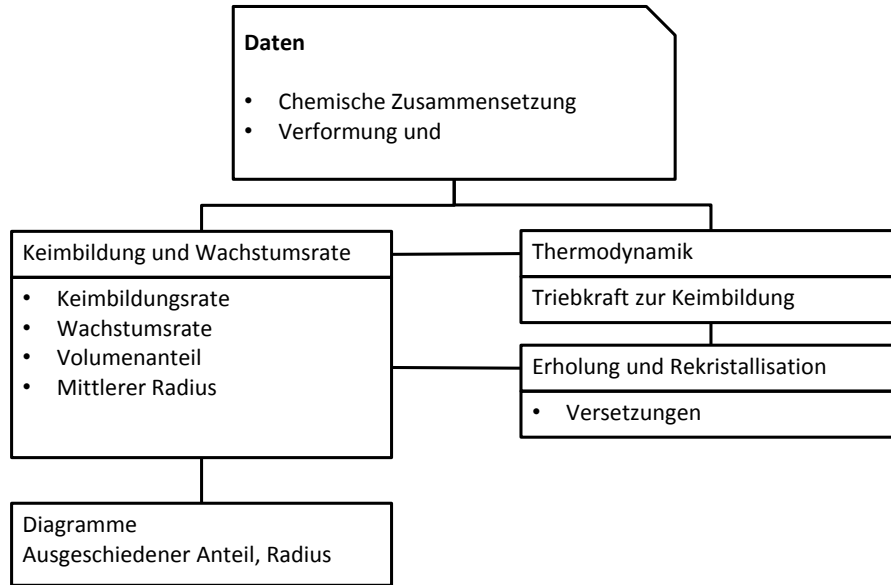


Abbildung 4.1: Struktur des Modells nach [7]

### 4.3.2 Thermodynamisches Modell

Ähnlich wie bei den anderen Modellen, nutzen auch Okaguchi und Hashimoto zur Beschreibung des Ausscheidungs Vorganges die Freien Enthalpien der verschiedenen Ausscheidungsbildner. Es bietet sich daher an, den Ansatz über Löslichkeitsprodukte zu vereinfachen, anstatt die Aktivitäten in den folgenden Formeln<sup>1</sup> zu verwenden.

$$\begin{aligned}
 \Delta G_{NbC} &= \Delta G_{NbC}^0 + RT \ln \left( \frac{a_{Nb} \cdot a_C}{x_{NbC}} \right) \\
 \Delta G_{TiC} &= \Delta G_{TiC}^0 + RT \ln \left( \frac{a_{Ti} \cdot a_C}{x_{TiC}} \right) \\
 \Delta G_{NbN} &= \Delta G_{NbN}^0 + RT \ln \left( \frac{a_{Nb} \cdot a_N}{x_{NbN}} \right) \\
 \Delta G_{TiN} &= \Delta G_{TiN}^0 + RT \ln \left( \frac{a_{Ti} \cdot a_N}{x_{TiN}} \right)
 \end{aligned} \tag{4.31}$$

Diese Freien Reaktionsenthalpien ergeben sich aus den Reaktionsgleichungen die **Gleichungspaket 4.32** entnommen werden können.



<sup>1</sup>Diese Darstellungsform der Reaktionsgleichungen zeigt die Reaktion in Richtung "Zerfall der Carbide/Nitride" an.

Die chemische Triebkraft für die Ausscheidung von komplexen  $(Nb_xTi_{1-x})(C_yN_{1-y})$  Partikeln in übersättigtem Austenit ist daraus abgeleitet worden.

$$\Delta G_{Umwandlung} = RT [\ln ({}^e c_{Nb}^x \cdot {}^e c_{Ti}^{1-x} \cdot {}^e c_C^y \cdot {}^e c_N^{1-y}) - \ln (c_{Nb}^x \cdot c_{Ti}^{1-x} \cdot c_C^y \cdot c_N^{1-y})] / v \quad (4.33)$$

Hier sind  $c_i$  die Konzentrationen im übersättigten Zustand,  ${}^e c_i$  die Konzentrationen im Gleichgewicht und  $v$  ist das molare Volumen der Ausscheidung, berechnet als Mischung der einzelnen Komponenten<sup>2</sup>. Die thermodynamische Berechnung nach Okaguchi und Hashimoto hat im Vergleich zum Modell in [53] mehr Freiheitsgrade und ist nach Angaben der Autoren besser geeignet, den Gleichgewichtszustand zu bestimmen.

### 4.3.3 Keimbildung und Keimwachstum

#### Keimbildung auf Versetzungen

Die folgende Grafik zeigt, dass die Keimbildung an Korngrenzen bevorzugt abläuft und dass Versetzungen die nötige Triebkraft noch weiter reduzieren.

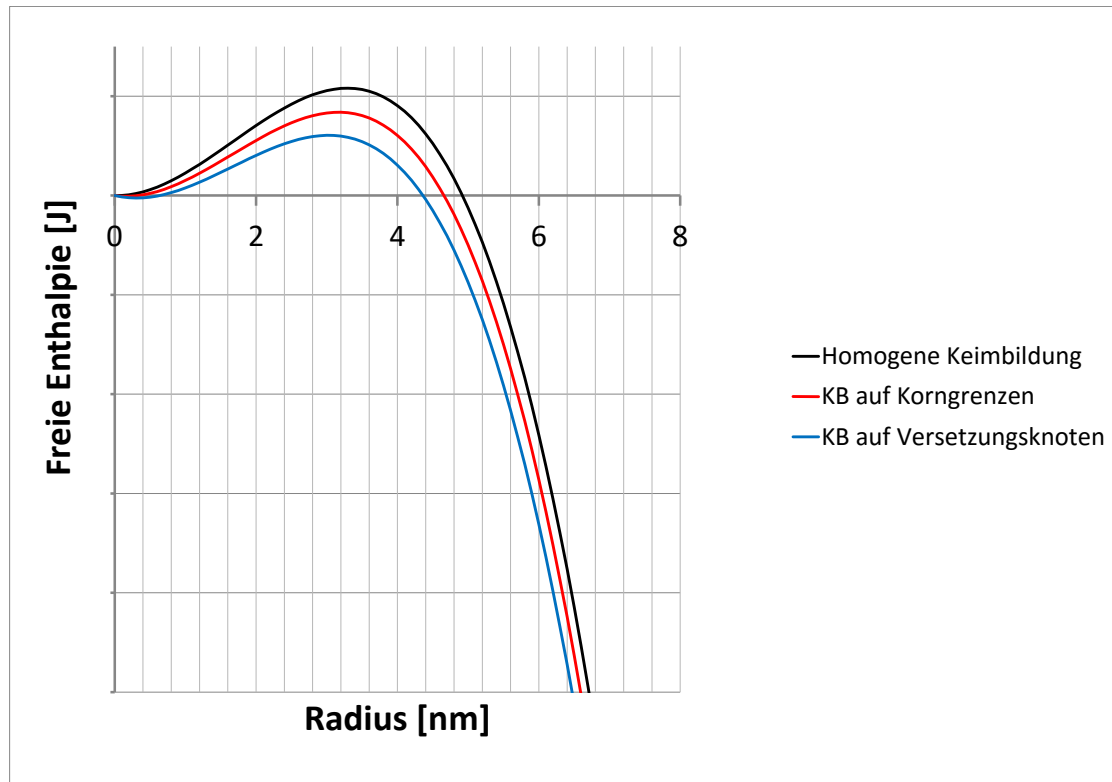


Abbildung 4.2: Enthalpieverläufe für verschiedene Keimbildungsorte nach [7]

<sup>2</sup>Dieser Ansatz kann für die Berechnung der chemischen Triebkraft in ähnlicher Art und Weise auch in dieser Arbeit verwendet werden. Durch die Verfügbarkeit von Aktivitäten in der ThermoCalc Software werden jedoch Aktivitäten anstelle der Konzentrationen benutzt.



Die Differenz der Freien Enthalpie, die durch die Keimbildung entsteht, beschreiben Okaguchi und Hashimoto [7] mit der folgenden Gleichung.

$$\Delta G_{KB} = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_{Umwandlung} - \Delta G_{Versetzung}(r) + 4\pi r^2 \gamma \quad (4.34)$$

Hier ist  $r$  der Radius der Ausscheidung und  $\Delta G_{Versetzung}(r)$  die Veränderung der elastischen Energie durch das Einbinden von Versetzungen in die Grenzfläche des Keimes mit dem Radius  $r$ . Für Schraubenversetzungen ist

$$\Delta G_{Versetzung}(r) = \frac{\mu \cdot b^2 r}{2\pi} \ln \left( \frac{2r}{r_0} \right) + \frac{\mu \cdot b^2 r}{5} \quad (4.35)$$

mit:

|            |   |
|------------|---|
| $\mu$      | – Schermodul $7,5 \cdot 10^{10} \left[ \frac{N}{m^2} \right]$                         |
| $b$        | – Burger's Vektor in Austenit $2,5 \cdot 10^{-10} [m]$                                |
| $r_0$      | – Radius des Versetzungskerns $2,0 \cdot 10^{-10} [m]$                                |
| $\gamma_P$ | – Oberflächenenergie an der Ausscheidung $0,8 \left[ \frac{J}{m^2} \right]$           |
| $v$        | – Molares Volumen der Ausscheidung $1,3 \cdot 10^{-5} \left[ \frac{m^3}{mol} \right]$ |

### Keimbildungsrate

Die Keimbildungsrate wird, wie in den anderen Modellen, mit der klassischen Theorie abgebildet. Es werden die Werke von Cahn [54] und Umemoto et al. [55] zitiert. Die Keimbildungsrate ist von der Versetzungsdichte und somit vom Rekristallisationsverhalten des Werkstoffes abhängig. Okaguchi und Hashimoto nutzen zur Abbildung der Rekristallisation das Modell nach Sellars [56].

### Wachstumskinetik

Das Keimwachstum ist, wie auch [12, 24, 25] aussagen, von der Diffusion der substitutionellen Mikrolegierungselementen begrenzt.

$$r(t) = \alpha \cdot (t - t_0)^{\frac{1}{2}} \quad (4.36)$$

$$\alpha = \left[ 2 \cdot \frac{c_E - c_r}{c_P - c_r} \cdot D_x \right]^{\frac{1}{2}}$$

Hierbei stehen  $c_P$  und  $c_r$  für die Gleichgewichtskonzentrationen der Mikrolegierungselemente in der Ausscheidung bzw. im Austenit (an der Grenzfläche),  $c_E$  ist die Konzentration der Mikrolegierungselemente am Ende der Diffusionszone ( $= c_0$ ) und  $t_0$  ist die Zeit, zu der sich die Ausscheidung bildet.

### Ausscheidungskinetik

Der Volumenanteil an Ausscheidungen wird mit

$$X(t) = 1 - \exp \left[ -\frac{4}{3}\pi \int_0^t I(\tau) \cdot \alpha(\tau)^3 \cdot (t - \tau)^{\frac{2}{3}} d\tau \right] \text{ beschrieben.} \quad (4.37)$$

Der Ausscheidungsanteil in Bezug auf den Gleichgewichtsanteil an Ausscheidungen  $X_F$  zur Zeit  $t$  ist definiert als

$$f = \frac{X(t)}{X_F}, \text{ mit } X_F = \frac{C_0 - C_r}{C_P - C_r} \quad (4.38)$$

Aus der Beziehung zwischen der Gesamtzahl, dem Volumenanteil und dem Radius der Ausscheidungen, kann der Durchschnittsradius ermittelt werden.

$$r = \left( 3X_F \frac{v}{4\pi} N_F \right)^{\frac{1}{3}} \quad (4.39)$$

Hierbei ist  $N_{prec}$  die Gesamtzahl der Ausscheidungen zum Zeitpunkt, an dem der Volumenanteil  $0,95X_F$  erreicht.

$$N_{prec} = \int_0^{t_{0,95}} I(t) \cdot (1 - X(t)) dt \quad (4.40)$$

#### 4.3.4 Erholungs- und Rekristallisationmodell

In [7] wird als Vereinfachung mit einer mittleren Versetzungsdichte gerechnet, die über ein approximatives Rekristallisationsmodell bestimmt wird [56]. Hierzu wird der Umformungseinfluss auf die Versetzungsdichte  $\rho_d$  des nicht rekristallisierten Austenits und  $\rho_R$  des rekristallisierten Austenits mithilfe des Anteils  $X_R$  des rekristallisierten Austenits berechnet.

$$\rho = X_R \rho_R + (1 - X_R) \rho_d \quad (4.41)$$

Das Modell in [7] ist ähnlich wie das von [25] auch nach Anpassung des Diffusionsmodells und der Thermodynamik geeignet, die Aufgabenstellung in dieser Arbeit zu lösen. Zusätzlich müssen auch hier ein Größenklassenmodell aufgebaut und einige empirische Gleichungen ersetzt werden.

### 4.4 Modell nach Maugis und Gouné

Maugis und Gouné [12] beschreiben ein Computermodell zur Berechnung von Vanadium-Carbonitriden in Stahl.

#### 4.4.1 Physikalische Annahmen

Die hier benutzten Annahmen werden üblicherweise für Ausscheidungssimulationen verwendet.

- Ausscheidungen sind sphärische Partikel
- $V(C, N)$  verhält sich thermodynamisch als ideale Lösung aus  $VC$  und  $VN$
- Die Keimbildung erfolgt homogen, nach der klassischen Keimbildungstheorie
- Keimwachstum wird durch die Diffusion des Vanadiums in der Metallmatrix limitiert
- Kornvergrößerung wird durch den Gibbs-Thomson Effekt beschrieben

#### 4.4.2 Gleichungen des Modells

##### Thermodynamik

Der hier betrachtete Stahl hat die in **Tabelle 4.2** angegebenen Anteile an Legierungselementen.

|   | Gewichtsanteil [ppm] | Atomanteil [–]       |
|---|----------------------|----------------------|
| V | 2150                 | $2,36 \cdot 10^{-3}$ |
| C | 1900                 | $8,87 \cdot 10^{-3}$ |
| N | 150                  | $6,0 \cdot 10^{-4}$  |

**Tabelle 4.2:** Anteile der wichtigen Legierungselemente für das Modell nach [12]

Das thermodynamische Modell soll das Austenit/Carbonitrid-Gleichgewicht im Fe-Nb-V-C-N System abbilden. Dies wird über das Massenwirkungsgesetz für die Bildung von  $VC_yN_{1-y}$  gewährleistet. Das hier verwendete Modell basiert auf [57] und [53].

$$RT [\ln a_V^e + y \ln a_C^e + (1 - y) \ln a_N^e] = \Delta G_{VC_yN_{1-y}}^0 \quad (4.42)$$

Für unendlich verdünnte Lösungen kann der Henry'sche Zustand benutzt werden; dann ist der Molenbruch proportional zur Aktivität.  $\Delta G_{VC_yN_{1-y}}^0$  ist die Freie Standardbildungsenthalpie für Vanadiumcarbonitride. Diese lässt sich approximativ als ideale Mischung von  $VN$  und  $VC$  abbilden. Das heißt, die Mischungsenthalpie wird vernachlässigt.

$$\begin{aligned} \Delta G_{VC_yN_{1-y}}^0 &= y\Delta G_{VC}^0 + (1 - y)\Delta G_{VN}^0 \\ &+ RT [y \ln y + (1 - y) \ln(1 - y)] \end{aligned} \quad (4.43)$$

Um den Ausdruck weiter zu vereinfachen, werden in [12] die Löslichkeitsprodukte der Verbindungen  $VC$  und  $VN$  eingeführt [13].

$$\begin{aligned}\ln(x_V^e \cdot x_C^e) &= \frac{\Delta G_{VC}^0}{RT} \\ \ln(x_V^e \cdot x_N^e) &= \frac{\Delta G_{VN}^0}{RT}\end{aligned}\quad (4.44)$$

Durch Einsetzen von **Gleichung 4.43** in **4.42** kann leicht gezeigt werden, dass sich die Gleichgewichtsgleichungen wie folgt ergeben.

$$\begin{aligned}yK_{VC} &= x_V^e \cdot x_C^e \\ (1-y)K_{VN} &= x_V^e \cdot x_N^e\end{aligned}\quad (4.45)$$

Hierbei sind  $K_{VC}$  und  $K_{VN}$  die Löslichkeitsprodukte der Carbide bzw. Nitride. Für die Berechnung werden die Löslichkeitsprodukte nach Gladman genutzt. Sie sind **Tabelle 4.3** zu entnehmen.

|    | Löslichkeitsprodukt                                   | Molares Volumen $\left[\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}\right]$ |
|----|---|---|
| VC | $\log(w - \%V \cdot w - \%C) = 6,72 - \frac{9500}{T}$ | 10,81   |
| VN | $\log(w - \%V \cdot w - \%N) = 3,02 - \frac{7840}{T}$ | 10,52   |

**Tabelle 4.3:** Werte für die Löslichkeitsprodukte von  $VC$  und  $VN$  nach Gladman [13]

## Keimbildung

Wird der dehnungsinduzierte Term für die Ausscheidungsbildung vernachlässigt, so stellt sich die freie Bildungsenthalpie für die Keimbildung nach der klassischen Theorie wie folgt dar:

$$\Delta G_{KB} = \Delta G_{Umwandlung} \frac{4}{3} \pi R^3 + \gamma 4 \pi R^2 \quad (4.46)$$

In dieser Gleichung ist  $\Delta G_{Umwandlung}$  die Freie Enthalpie für die Phasenumwandlung. Diese muss für die Herleitung der Größe und Zusammensetzung der kritischen Keime bestimmt werden. Im einfachen Fall für binäre Verbindungen  $A_y B_{1-y}$  ist die Freie Enthalpie

$$\Delta G_{Umwandlung} = \frac{\mu_{A_y B_{1-y}}(y) - (y\mu_A + (1-y)\mu_y)}{V_m}. \quad (4.47)$$

Für den Fall von  $VC_y N_{1-y}$  kann **Gleichung 4.47** vereinfacht werden. Die chemischen Potentiale  $\mu_i$  werden als Funktion der Molenbrüche in fester Lösung  $x_i^{SS}$  entwickelt und die Gleichgewichts-Molenbrüche  $x_i^e$  werden eingeführt.

$$\Delta G_{Umwandlung} = -\frac{RT}{V_{VCN}} \left[ \ln \left( \frac{x_V^{SS}}{x_V^e} \right) + y \ln \left( \frac{x_C^{SS}}{x_C^e} \right) + (1-y) \ln \left( \frac{x_N^{SS}}{x_N^e} \right) \right] \quad (4.48)$$

|                                   | Symbol          | Wert                    |
|-----------------------------------|-----------------|-------------------------|
| Nomineller Vanadium Molenbruch    | $x_V$           | $2,36 \cdot 10^{-3}$    |
| Nomineller Kohlenstoff Molenbruch | $x_C$           | $8,87 \cdot 10^{-3}$    |
| Nomineller Stickstoff Molenbruch  | $x_N$           | $6,0 \cdot 10^{-4}$     |
| Diffusionskoeffizient $C[cm^2/s]$ | $D_C$           | $0,1 \exp(-137500/RT)$  |
| Diffusionskoeffizient $N[cm^2/s]$ | $D_N$           | $0,91 \exp(-168600/RT)$ |
| Diffusionskoeffizient $V[cm^2/s]$ | $D_V$           | $0,25 \exp(-264200/RT)$ |
| Grenzflächenenergie               | $\gamma$        | $0,5[J/m^2]$            |
| Molares Volumen von VCN           | $v_{VCN}$       | $10,65[cm^3/mol]$       |
| Molares Volumen von Austenit      | $v_{\gamma-Fe}$ | $7,11[cm^3/mol]$        |
| Löslichkeitsprodukt von $VC$      | $\log(K_{VC})$  | $6,72 - 9500/T$         |
| Löslichkeitsprodukt von $VN$      | $\log(K_{VN})$  | $3,02 - 7840/T$         |

Tabelle 4.4: Eingangsdaten für die Berechnungen nach [12]

Bei den Berechnungen wurden die Eingangsdaten der folgenden Tabelle entnommen.

Mit **Gleichung 4.45** lassen sich die unbekannten Gleichgewichtskonzentrationen in **Gleichung 4.48** durch die Löslichkeitsprodukte ersetzen

$$\Delta G(y)_{Umwandlung} = -\frac{RT}{V_{VCN}} \ln \left[ \frac{(x_V^{SS})(x_C^{SS})(x_N^{SS})^{1-y}}{(yK_{VC})^y[(1-y)K_{VN}]^{1-y}} \right] \quad (4.49)$$

Also ist  $\Delta G_{Umwandlung}$  eine Funktion der Zusammensetzung der Ausscheidungen  $y$ . Der kritische Keim wird sich mit der Zusammensetzung bilden, die den Term für  $\Delta G(y)_{Umwandlung}$  minimiert. Es ergibt sich

$$y = \left[ 1 + \frac{x_N^{SS}}{x_C^{SS}} \frac{K_{VC}}{K_{VN}} \right]^{-1}. \quad (4.50)$$

Die Zusammensetzung des kritischen Keims hängt also ausschließlich von der Temperatur und den Gehalten von Kohlenstoff und Stickstoff in der festen Lösung ab.

$$\left( \frac{x_C}{x_N} \right)_{Keim} = \left( \frac{K_{VN}}{K_{VC}} \right) \left( \frac{x_C}{x_N} \right)_{Matrix}. \quad (4.51)$$

Bei einem gegebenem Verhältnis von Kohlenstoff und Stickstoff in fester Lösung und sinkenden Temperaturen, reichert sich der Keim mit Kohlenstoff an.

Mit der nun bekannten Zusammensetzung des kritischen Keims, kann der kritische Radius  $r_{krit} = -2 \frac{\gamma}{\Delta G(y)_{Umwandlung}}$  bestimmt werden. Um effektiv wachsen zu können, muss der Keim einen Radius haben, der minimal größer ist, als der kritische Radius. Eine Näherungslösung für diesen Radius  $r'$  findet man in [12]

$$r' = r_{krit} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{kT}{\pi\gamma}} \quad (4.52)$$

Die Keimbildungsrate wird mit dem klassischen Modell für nicht-stationäre Keimbildung beschrieben [58].

$$J = \frac{dN}{dt} = N \exp\left(-\frac{\Delta G_{KB}}{kT}\right) \beta^* Z \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right] \quad (4.53)$$

mit:

- $N$  – Keimbildungsstellen pro Volumeneinheit  $\left[\frac{1}{m^3}\right]$
- $\beta^*$  – Anlagerungsrate des Vanadiums an den kritischen Keim  $\left[\frac{1}{s}\right]$
- $Z$  – Zeldovich-Faktor

### Wachstumskinetik

Die Wachstumsrate muss für jedes Partikel als Funktion der Zusammensetzung in fester Lösung berechnet werden. Da die interstitiellen Atome (C, N) wesentlich schneller diffundieren, als das substitutionelle Vanadium, ist die Vanadiumdiffusion der limitierende Faktor beim Wachstum der Ausscheidungen. Die Wachstumsrate der Keime wird über die Massenbilanz an der Matrix-/Ausscheidungsgrenze nach der klassischen Zener Gleichung bestimmt.

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D_V}{R} \frac{x_V^{SS} - x_V^i}{\frac{V_{\gamma-Fe}}{V_{VCN}} - x_V^i} \quad (4.54)$$

Während des isothermen Ausscheidens sinkt die Menge an Vanadium in fester Lösung, wodurch auch die Wachstumsrate sinkt. **Gleichung 4.54** kann auch für Auflösungsprozesse verwendet werden. Die Gleichung basiert auf Annahmen aus [59].

Der Wachstumsprozess läuft so ab, dass sich in jedem Schritt Carbonitrid-Schalen um den ursprünglichen Keim bilden. Jede mit einer spezifischen Zusammensetzung  $y_c$ , die simultan mit der Zusammensetzung der Matrix und der Grenzfläche berechnet wird. Das Gleichgewicht zwischen Matrix und der neuen Carbonitrid-Schale ergibt sich zu

$$\begin{aligned} yK_{VC} &= x_V^i \cdot x_C^i \\ (1-y)K_{VN} &= x_V^i \cdot x_N^i. \end{aligned} \quad (4.55)$$

Die Schalenzusammensetzung muss mit dem Diffusionsfluss der sich ausscheidenden Spezies kompatibel sein. Das kann vereinfacht als  $J_C = yJ_V$  und  $J_N = (1-y)J_V$  geschrieben werden. Mit der quasi-stationären Annahme gilt

$$\begin{aligned} D_C(x_C^i - x_C^{SS}) &= yD_V(x_V^i - x_V^{SS}), \\ D_N(x_N^i - x_N^{SS}) &= (1-y)D_V(x_V^i - x_V^{SS}). \end{aligned} \quad (4.56)$$

Dies kann vereinfacht zur Schalenzusammensetzung zusammengeführt werden:

$$y_c = \left[ 1 + \frac{x_N^{SS} K_{VC}}{x_C^{SS} K_{VN}} \right]^{-1}. \quad (4.57)$$

### Vergrößerung

Die Vergrößerung ist der Prozess, bei dem große Keime auf Kosten der Kleineren wachsen. Dies verschiebt die mittlere Ausscheidungsgröße hin zu größeren Radien. Nach [12] wird dies mit einer Veränderung des Löslichkeitsproduktes in Abhängigkeit vom Radius der Ausscheidung beschrieben (Gibbs-Thomson-Effekt). Die nachfolgenden Gleichungen geben die Änderung der Löslichkeitsprodukte an.

$$\begin{aligned} K_{VC}(r) &= K_{VC} \exp\left(\frac{2\gamma V_{VCN}}{rRT}\right) \\ K_{VN}(r) &= K_{VN} \exp\left(\frac{2\gamma V_{VCN}}{rRT}\right) \end{aligned} \quad (4.58)$$

Dabei steht  $R$  für die Gaskonstante und  $r$  für den Radius. Mit den neuen Löslichkeitsprodukten werden dann die vorherigen Rechenschritte weiter ausgeführt. Dieses Modell hat die größte Übereinstimmung mit der aktuellen Aufgabenstellung und wird dementsprechend zur Lösung des Problems angepasst. Mit Hilfe des Modells lassen sich mehrere Größenkategorien bilden, die untereinander agieren, z.B. indem große Partikel auf Kosten von kleineren Partikeln wachsen (Ostwald-Reifung). Um das Modell auf hohe Mangangehalte zu adaptieren, müssen der thermodynamische Teil des Modells, sowie das Wachstums- und Vergrößerungsmodell angepasst werden. Des Weiteren sind weitere Energieterme zu beachten, sowie empirische Größen durch physikalische Modelle zu ersetzen. Die Modelle sollen im Idealfall nur von den thermodynamischen Größen abhängen, um eine maximale Flexibilität des Modells zu gewährleisten.

## 4.5 Weitere Modelle

In der Literatur sind noch viele weitere Ausscheidungsmodelle zu finden (vgl. [22, 60, 61]). Im Allgemeinen wird bei allen von ihnen zur Keimbildung die klassische Keimbildungstheorie herangezogen. Die Wachstumsprozesse werden mit Hilfe von Diffusionsgleichungen oder Approximationen dieser Gleichungen abgebildet. Ein Großteil der Modelle rechnet mit mittleren Werten für die Ausscheidungen, während nur einige Autoren Ansätze mit Größenklassen veröffentlichen. Bei diesen Modellen werden im Allgemeinen zwei verschiedene Ansätze verwendet:

- Euler-Ansatz
- Lagrange-Ansatz

Bei dem Euler-Ansatz wird ein aktives Klassenmanagement verwendet, das die Anzahl der vorhandenen Größenklassen stets konstant hält. Das heißt für die

Größenklassen, dass sich sowohl die Anzahl an Ausscheidungen in ihnen, als auch ihr Radius verändern kann.

Im Gegensatz dazu wird bei dem Lagrange-Ansatz eine Größenklasse erzeugt, wenn neue Keime gebildet werden. Diese kann im Anschluss individuell wachsen, oder schrumpfen. Die Anzahl an Ausscheidungen in der Klasse bleibt im Normalfall konstant<sup>3</sup>. Die Anzahl der Größenklassen ist somit variabel.

---

<sup>3</sup>Ausnahmen: Der Radius sinkt unterhalb des kritischen Radius, oder es existieren zu wenige Klassen, sodass Hilfsklassen erzeugt werden müssen.



# 5 Versuche zur Charakterisierung der Werkstoffeigenschaften

Zur Charakterisierung der Werkstoffeigenschaften und zur Verifizierung der Modellierungsergebnisse wurden die untersuchten Legierungen (siehe **Tabelle 2.1**) verschiedenen Versuchen unterworfen, die wiederum bestimmte Probenkörper erforderten. Die Versorgung mit dem Versuchsmaterial wurde von der Pilotfertigung der ThyssenKrupp Steel Europe AG in Dortmund sichergestellt. Im Rahmen des RFCS-Projektes wurden die Versuchslegierungen dort erzeugt und weiterverarbeitet.

## 5.1 Erzeugung des Materials

Zur Untersuchung des Ausscheidungsverhaltens verschiedener Carbide, Nitride und Carbonitride im quartären Fe-Mn-Al-C-System wurden die Stähle TKSE 1-18 so konzipiert, dass sich in einer möglichst rein austenitischen Matrix Ausscheidungen der verschiedenen Mikrolegierungselemente bilden. Die Gehalte an Aluminium und Mangan wurden so abgestimmt, dass weder mit einem  $\gamma/\alpha$ -Mischgefüge, noch mit der Bildung von  $\beta$ -Manganphasen gerechnet werden muss. Die Versuchsschmelzen wurden in einem Vakuum-Induktionsofen erschmolzen und zu Blöcken mit einem Querschnitt von  $150 \times 150 \text{ mm}^2$  abgegossen. Diese Blöcke wurden in einem weiteren Produktionsschritt auf die Warmwalztemperatur von  $1250 \text{ }^\circ\text{C}$  aufgeheizt und für 90 Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Anschließend folgte die reversierende Walzung bis zu einer Enddicke von 45 mm. An den gewalzten Vorbändern waren Risse und Poren über die gesamte Länge zu erkennen, was im Hinblick auf eine großtechnische Fertigung kritisch zu betrachten ist. Es konnte außerdem ein signifikanter Anstieg der Umformkräfte bei steigenden Gehalten von C, Mn und Al festgestellt werden.

Nach der Walzung wurden vom Vorband Stichproben auf die chemische Zusammensetzung hin analysiert. Die Analyse des Materials ist **Tabelle 5.1** zu entnehmen. Durch die Legierung mit Aluminium wird dem Versuchsmaterial auch Titan in Spuren zulegiert. Neben den angegebenen Elementen können weitere Elemente in Spuren enthalten sein, die nicht explizit untersucht wurden. Bei der Analyse wurden Kernseigerungen von Al, Si und teilweise auch von Mn festgestellt. Aufgrund der Seigerungen wurden für die Herstellung der Probenkörper nur Platten ( $300 \times 160 \times 12(19) \text{ mm}^3$ ) aus oberflächennahen Schichten des Vorbandes herausgetrennt und weiterverarbeitet.

Die Probenplatten wurden in weiteren Verarbeitungsschritten zu den verschiedenen benötigten Probengeometrien endgefertigt.

| Material | Al   | C     | Fe    | Mn    | N      | Nb    | Ti    | V     |
|----------|------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|
| TKSE 1   | 1,50 | 0,310 | 77,52 | 20,67 | 0,0024 | 0,001 | 0,001 | 0,001 |
| TKSE 2   | 1,29 | 0,306 | 77,91 | 20,37 | 0,0028 | 0,110 | 0,005 | 0,004 |
| TKSE 3   | 1,41 | 0,304 | 78,28 | 19,80 | 0,0038 | 0,001 | 0,004 | 0,197 |
| TKSE 4   | 1,50 | 0,608 | 77,29 | 20,60 | 0,0022 | 0,001 | 0,003 | 0,001 |
| TKSE 5   | 1,30 | 0,623 | 77,85 | 20,17 | 0,0029 | 0,054 | 0,002 | 0,004 |
| TKSE 6   | 1,25 | 0,627 | 77,71 | 20,30 | 0,0032 | 0,109 | 0,007 | 0,001 |
| TKSE 7   | 1,50 | 0,625 | 76,75 | 21,00 | 0,0154 | 0,001 | 0,003 | 0,101 |
| TKSE 8   | 1,46 | 0,584 | 78,05 | 19,70 | 0,0080 | 0,002 | 0,006 | 0,191 |
| TKSE 9   | 4,27 | 0,631 | 74,66 | 20,43 | 0,0016 | 0,001 | 0,002 | 0,001 |
| TKSE 10  | 4,77 | 0,620 | 74,15 | 20,33 | 0,0021 | 0,113 | 0,007 | 0,004 |
| TKSE 11  | 5,03 | 0,634 | 73,05 | 21,07 | 0,0017 | 0,001 | 0,005 | 0,210 |
| TKSE 12  | 1,46 | 0,616 | 77,59 | 20,30 | 0,0019 | 0,026 | 0,004 | 0,001 |
| TKSE 13  | 1,50 | 0,307 | 77,53 | 20,60 | 0,0022 | 0,053 | 0,003 | 0,001 |
| TKSE 14  | 1,50 | 0,146 | 77,74 | 20,50 | 0,0022 | 0,106 | 0,006 | 0,001 |
| TKSE 15  | 1,50 | 0,308 | 77,36 | 20,50 | 0,0025 | 0,001 | 0,003 | 0,330 |
| TKSE 16  | 1,50 | 0,600 | 77,59 | 20,00 | 0,0024 | 0,001 | 0,008 | 0,300 |
| TKSE 17  | 5,00 | 0,294 | 74,40 | 20,00 | 0,0019 | 0,001 | 0,008 | 0,300 |
| TKSE 18  | 4,90 | 0,612 | 74,17 | 20,00 | 0,0018 | 0,001 | 0,009 | 0,310 |

**Tabelle 5.1:** Legierungsanteile der Versuchsmaterialien (alle Angaben in Gew-%)

### 5.1.1 Erzeugung von Probenkörpern

#### Dilatometerproben

Für die Versuche an den Dilatometern wurden Zylinderproben ( $d = 4[mm]$ ,  $h = 9[mm]$ ) durch Funkenerosion aus den Platten herausgetrennt. An den Enden der Proben wurden vor Versuchsbeginn Plättchen aus Mo angeschweißt, um eine homogenere Temperatureinleitung, eine verminderte Reibung zwischen Probe und Rezipient und eine günstigere Krafteinleitung zu gewährleisten.

#### Glühproben

Für Versuche in Glühöfen wurden aus den Platten Quader der Abmessung  $20 \times 20 \times 10[mm^3]$  herausgetrennt. Aufgrund der geringeren Anforderungen an die Probenkörper, ist für den Versuch kein Fertigungsverfahren vorgegeben. Nach der Glühung wurden die Glühproben mittig getrennt, sodass zwei Körper der Abmessungen  $20 \times 20 \times 5[mm^3]$  entstanden. Eine der Hälften wurde für metallographische Untersuchungen verwendet, die Zweite für Auflösungsuntersuchungen.

## 5.2 Versuchsverfahren

Im Rahmen des RFCS Projektes wurden die Proben mit verschiedenen Methoden untersucht, die im Folgenden beschrieben sind.

Die folgenden Versuche und Untersuchungen<sup>1</sup> wurden durchgeführt:

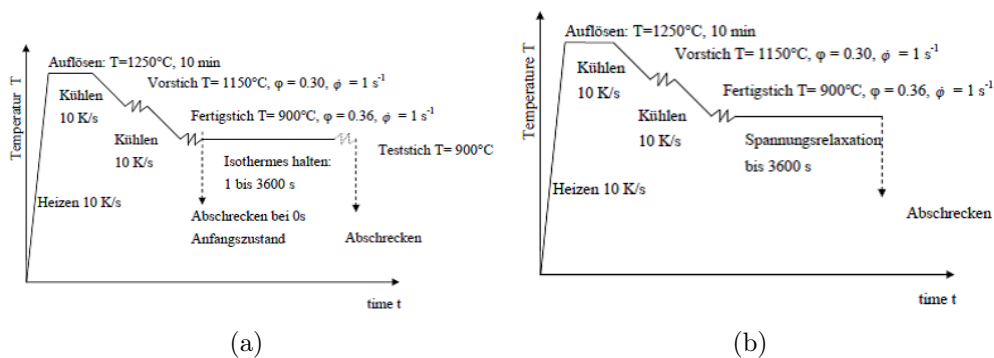
---

<sup>1</sup>Von den angegebenen Methoden werden die Glühversuche und die Dilatometerversuche persönlich ausgewertet und zum Teil auch ausgeführt. Die weiteren Methoden werden von den Projektpartnern bzw. Laborpersonal durchgeführt.

- Doppelschlag- und Spannungsrelaxationsversuche (Dilatometer)
- Isotherme Glühversuche
- ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry) <sup>2</sup>
- Lichtoptische Mikroskopie
- Elektronenmikroskopie (STEM)
- Elektrochemische Auflösung der Metallmatrix zur Untersuchung des ausgeschiedenen Anteils
- SANS (small-angle neutron scattering) <sup>3</sup>
- SAXS (small-angle X-Ray scattering) <sup>4</sup>

### 5.2.1 Dilatometerversuche

Sowohl die Doppelschlag- als auch die Spannungsrelaxationsversuche wurden an einem Dilatometer der Firma Bähr durchgeführt (Typ 805). Die Versuchsprogramme waren bei beiden Versuchen sehr ähnlich, sie unterschieden sich lediglich darin, dass bei der Spannungsrelaxation kein zweiter Umformschritt durchgeführt wurde.



**Abbildung 5.1:** Schematischer Ablauf der Dilatometerversuche. (a) Doppelschlagversuch; (b) Spannungsrelaxation

**Abbildung 5.1** veranschaulicht den Ablauf der Dilatometerversuche. Beide Versuchstypen begannen mit einer Auflösungsbehandlung der Proben bei 1250°C für 10 Minuten. Diese Auflösungsbehandlung sollte eine vollständige Auflösung der Carbide und Nitride bewirken. Versuchsauswertungen haben ergeben, dass die Proben nach dieser Behandlung keine (Nb,V)(C,N)-Auscheidungen mehr enthielten. Anschließend wurde die Probe auf 1150°C abgekühlt und es wurde ein Vorstich durchgeführt ( $\varphi = 0,30$   $\dot{\varphi} = 1 \text{ s}^{-1}$ ). Der Vorstich diente vor allem der Kornfeinung, er erhöhte jedoch auch die Versetzungsdichte und somit die Anzahl der zur Verfügung stehenden Keimstellen. Die Versetzungsdichte wird innerhalb

<sup>2</sup>Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma

<sup>3</sup>Kleinwinkel Neutronenstreuung (nur Vorversuch)

<sup>4</sup>Kleinwinkel Röntgenstreuung (konnte nicht durchgeführt werden)

weniger Sekunden wieder abgebaut, da bei den hohen Temperaturen Erholung und Rekristallisation schnell ablaufen können. Danach folgte die Abkühlung auf die Versuchstemperatur. Bei Erreichen des Temperaturniveaus wurde der Fertigstich durchgeführt ( $\varphi = 0,36$   $\dot{\varphi} = 1s^{-1}$ ). Nach diesem Stich wurden verschiedene Haltezeiten zwischen 1 und 10000 Sekunden realisiert. Beim Doppelschlagversuch (a) wurde am Ende der Haltezeit ein Teststich mit geringem Umformgrad durchgeführt. Der Relaxationsversuch wurde ohne diesen Umformschritt durchgeführt und endete mit dem Abschrecken der Probe nach der vorgegebenen Haltezeit. Die behandelten Proben konnten im Anschluss mit metallographischen Methoden untersucht werden, um detailliertere Informationen über den Ausscheidungszustand und die Mikrostruktur zu erhalten.

Mit Hilfe der Dilatometerversuche sollten der Bereich der Ausscheidungsbildung eingegrenzt und die Auswirkungen von Ausscheidungen auf die Entfestigung bzw. Rekristallisation und Erholung untersucht werden. Die Ergebnisse und Proben aus den Doppelschlagversuchen wurden für die Validierung der Simulationsergebnisse genutzt.

|                       |  |
|-----------------------|--|
| Betriebsatmosphäre    | Vakuum   |
| Kühlmedium            | Wasserstoff  |
| Abkühlgeschwindigkeit | $10 \frac{K}{s}$   |
| Auflösungsbehandlung  | 600s bei 1250°C  |
| Vorstich              | $\varphi = 0,30$ $\dot{\varphi} = 1s^{-1}$ bei 1100°C                            |
| Versuchstemperatur    | 900-950°C für Nioblegierte Varianten<br>850-950°C für Vanadiumlegierte Varianten |
| Haltezeit             | 1 bis 10000 s  |

**Tabelle 5.2:** Versuchsparameter der Dilatometerversuche

### 5.2.2 Isotherme Glühversuche

Für die isothermen Glühversuche wurden zwei Versuchsofen verwendet. Davon war der erste<sup>5</sup> zur vollständigen Auflösung der Ausscheidungen auf eine hohe Temperatur im Bereich von 1250°C eingestellt. Der zweite Ofen<sup>6</sup> wurde auf die entsprechende Haltetemperatur eingestellt. Die Kühlleistung, die beim Übergang auf die Haltetemperatur realisiert werden sollte, liegt bei  $10 \frac{K}{s}$ .

Die isotherme Behandlung der Glühproben fand in einem Glühkasten unter Argonatmosphäre (Durchflussmenge:  $15 \frac{ml}{h}$ ) statt. Zusätzlich war die Probe durch eine Edelstahlfolie geschützt. Durch diese Maßnahmen sollte sichergestellt werden, dass die Probe nicht oxidiert.

Die Proben temperatur wurde mit einem Thermoelement kontrolliert, dass in eine Bohrung in der Probenmitte eingesetzt wurde. Sobald das Temperaturverhalten der Proben ausreichend untersucht und dokumentiert war, konnten weitere Versuche auch auf Basis der Erfahrungswerte ohne Thermoelemente durchgeführt werden.

Für die Glühbehandlung der Proben waren verschiedene Behandlungsprogramme geplant, die nach dem folgenden Schema benannt sind.

| Zahl       | Buchstabe   | Zahl                               |
|------------|---|------------------------------------|
| Stahlsorte | Haltetemperatur   | Behandlung                         |
| 1 bis 18   | A = 700°C<br>B = 750°C<br>C = 800°C<br>D = 850°C<br>E = 900°C<br>F = 950°C<br>G = 1000°C<br>Z = 500°C | 0 = 15min halten, dann abschrecken |
|            |   | 1 = sofort abschrecken             |
|            |   | 2 = abkühlen auf HT, abschrecken   |
|            |   | 3 = 1h halten                      |
|            |   | 4 = 3h halten                      |
|            |   | 5 = 7h halten                      |
|            |   | 6 = 16h halten                     |
|            |   | 7 = 48h halten                     |
|            |   | 8 = 96h halten                     |
|            |   | 9 = 168h halten                    |
|            |   | 10 = 24h halten                    |
|            |   | 11 = 72h halten                    |
|            |   | 12 = 196h halten                   |

**Tabelle 5.3:** Bezeichnung der isothermen Glühproben

<sup>5</sup>Nabertherm HTCT 03/16

<sup>6</sup>Nabertherm N7/H

### 5.2.3 Mikroskopische Untersuchungen

Die lichtoptische Mikroskopie, sowie die elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden in der Metallographie der ThyssenKrupp Steel Europe AG durchgeführt. Für die Lichtmikroskopie wurden die Proben mit einer Nital-Lösung geätzt (5 Vol.-%  $\text{HNO}_3$  und 95 Vol.-%  $\text{CH}_3\text{OH}$ ).

Für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden entweder Kohlenstoffreplika erzeugt, oder es wurden die Proben nach den Erfordernissen des jeweiligen mikroskopischen Verfahrens gefertigt (z.B. dünnen mittels FIB - Focussed Ion Beam<sup>7</sup>). Gerade die extrem dünnen Folien für hochauflösende elektronenmikroskopische Aufnahmen nahmen dabei viel Zeit in Anspruch.

In den verschiedenen Elektronenmikroskopen können zusätzlich zur Abbildung der Probe noch die Verfahren EDX (Energiedispersive Diffraktometrie), WDX (Wellenlängendispersive Diffraktometrie), EELS (electron energy loss spectroscopy) und SAD (selected area diffraction) angewendet werden. Diese Verfahren können zur Bestimmung der Elemente oder Verbindungen in den Proben und zur Messung von Gitterkonstanten und -orientierungen genutzt werden. Die möglichen Verfahren werden in [62] detailliert beschrieben.

### 5.2.4 Auflösungsuntersuchung

Die elektrochemische Auflösung von Metallen ist schon längere Zeit ein gängiges Verfahren um den Volumenanteil an ausgeschiedener Phase zu bestimmen. So bestimmten König, Scholz und Ulmer [63] mit Hilfe der Beeghly Ester-Halogen-Methode die Bildung von Aluminiumnitriden in schweißbaren aluminiumberuhten Baustählen. Die Methode beruht darauf, dass die metallische Matrix in einem Elektrolytbad aufgelöst wird und die Ausscheidungen (hier zum Beispiel VN) unverändert bleiben, sich also nicht auflösen. Das Ergebnis nach der Auflösung der Metallmatrix ist eine Lösung mit den darin enthaltenen Partikeln. Zur Quantifizierung der Mengenverhältnisse wird die Probe mehrfach exakt gewogen. Durch die Auflösung reduziert sich die Masse der Probe. Nachdem der lösliche vom unlöslichen Anteil durch Filtrierung getrennt wurde, wird auch das Filtrat, i.e. die Ausscheidungen gewogen. Damit kann der ausgeschiedene Massenanteil bestimmt werden.

Im Folgenden wird der genaue Ablauf der Methode nach [63] beschrieben:

Die Proben, z.B. Glühproben mit Ausscheidungen, werden vor der Behandlung um etwa einen Millimeter abgeschliffen, sodass keine Verunreinigungen oder durch Diffusion verarmte/angereicherte Zonen aufgelöst werden. Die so präparierten Proben werden zur Bestimmung des Gesamtstickstoffgehaltes nach dem Kjeldahl-Verfahren [63] aufgeschlossen. Hierzu wird die Probe in verdünnter Schwefelsäure gelöst und der Rückstand wird abfiltriert. Der Rückstand wird anschließend mit Kaliumsulfat und Schwefelsäure aufgeschlossen. Danach wird das Resultat mit dem Filtrat vereinigt und einer alkalischen Wasserdampfdestillation zugeführt. Die endgültige Ermittlung des Gesamtstickstoffgehaltes erfolgt dann durch Ti-

---

<sup>7</sup>Die Untersuchungen an dünnen Folien wurden von den Projektpartnern der Universität Glasgow und CEIT durchgeführt.

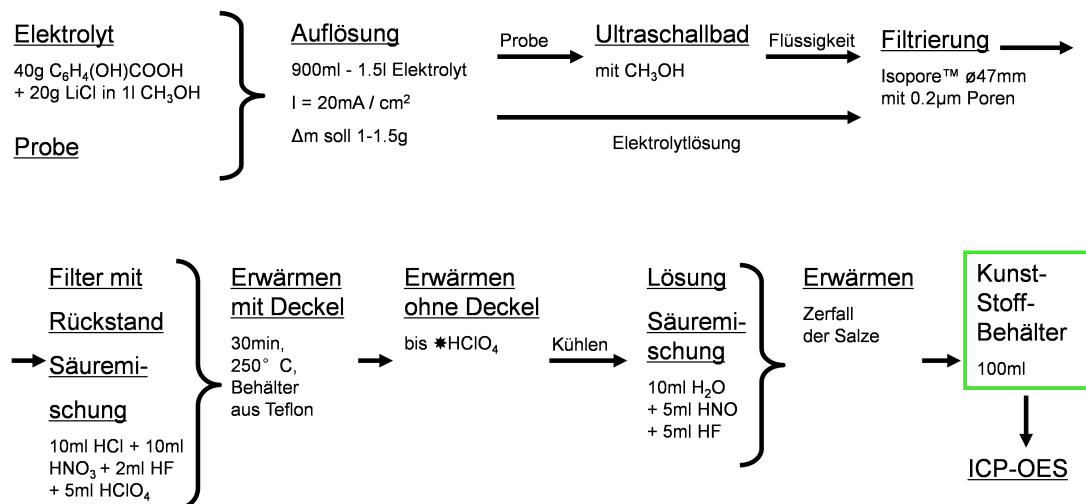
tration oder Photometrie<sup>8</sup>.

Der lösliche Stickstoffanteil, i.e. der Stickstoffgehalt in der Metallmatrix, wird durch die Auflösung der Analysenspäne in verdünnter Schwefelsäure bestimmt. Die Lösung wird mitsamt des nicht gelösten Restes destilliert, was u.U. dazu führen kann, dass im Rückstand verbliebene grobe Ausscheidungen mit erfasst werden. Die Ermittlung erfolgt analog zur Bestimmung des Gesamtstickstoffgehaltes. Für den Zusammenhang zwischen löslichem und unlöslichem Stickstoff gilt:  $N_{unloes} = N_{Al} + [N]$ . Bei den Stählen, die von König et al. [63] betrachtet wurden, galt außerdem  $N_{unloes} = N_{Vanadium}$ .

Der am Aluminium gebundene Anteil des Stickstoffes wird nach der Methode von Beeghly bestimmt. Dazu werden Späne in eine Mischung aus Essigsäure und Brom gegeben. Mit der Zugabe von 20%-iger Salpetersäure wird AlN in Lösung gebracht. Die Lösung wird anschließend destilliert und der N-Gehalt des Destillats wird bestimmt.

König et al. [63] nutzten zur Bestimmung von einigen Karbiden und Nitriden eine elektrolytische Isolierungsmethode, welche in dieser Form auch für die Stähle in dieser Arbeit genutzt werden konnte. Der Elektrolyt besteht aus 5% Natriumzitat, 1,2% Kaliumbromid und 0,6% Kaliumjodid. Mit Hilfe des Elektrolyts wird die Stahlmatrix aufgelöst. Durch Ultraschalltrennung und Vakuumtrocknung wird ein Pulver gewonnen, das mittels XRD untersucht wird. Dazu müssen zuerst die Karbide im Isolat durch eine Brom-Ester-Behandlung aufgebrochen werden. Durch eine Glühung kann der Kohlenstoff auf ein Minimum reduziert werden, um eine höhere Auflösung zur Detektion von Nitriden zu erlangen.

Im Rahmen des RFCS-Projektes arbeiten die ThyssenKrupp Steel Europe AG und ArcelorMittal Research mit solchen Isolierungsmethoden. Im Gegensatz zu einer galvanostatischen Isolierung, die bei ArcelorMittal durchgeführt wird (AMMR Methode), ist die sogenannte "SE-AG Methode" eine potentiostatische Isolierung. Beide Methoden sollen anhand der folgenden Flussdiagramme verdeutlicht werden.



**Abbildung 5.2:** Auflösungsverfahren des Projektpartners ArcelorMittal Research (Metz) [8]

<sup>8</sup>Im Laborbereich der ThyssenKrupp Steel Europe AG dient ICP-MS zur Ermittlung des Gesamtstickstoffgehaltes

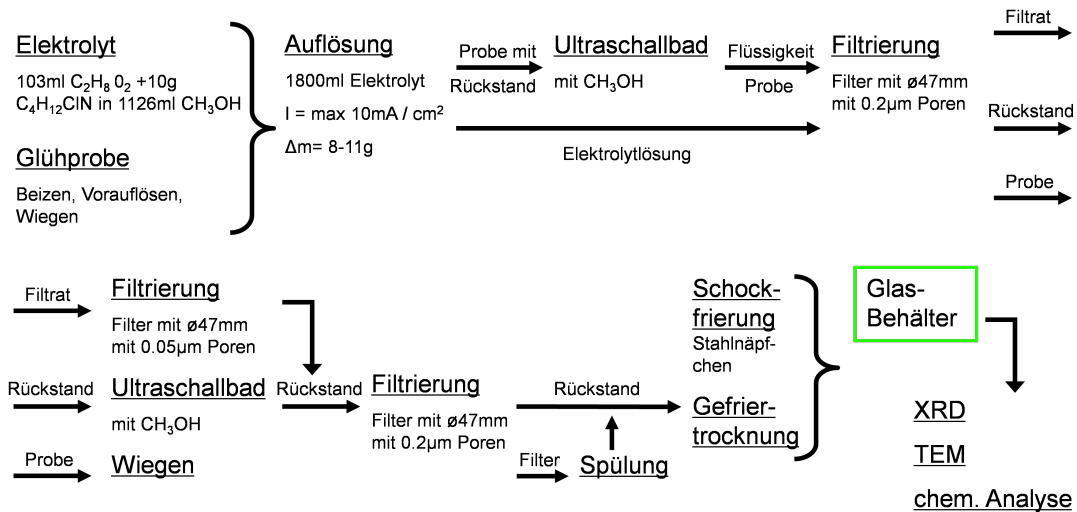


Abbildung 5.3: Auflösungsverfahren der ThyssenKrupp Steel Europe AG [8]

Aufgrund von sicherheitstechnischen Bedenken kann die in **Abbildung 5.2** dargestellte Variante (AMMR Methode) bei ThyssenKrupp nicht genutzt werden. Die Abzüge der Labors sind für  $\text{HClO}_4$  Dämpfe nicht ausgelegt, wodurch eine Explosionsgefahr besteht.

Beide Methoden liefern nicht direkt die Zusammensetzung der Ausscheidungen, sondern liefern als Ergebnis ein Isolat, das dann mit weiteren Methoden (XRD, TEM, chemische Analyse, ICP-MS...) untersucht wird.

Wie bereits erwähnt, wird die Probe mehrfach gewogen, um später die Massen- und Volumenanteile bestimmen zu können. Die folgenden Massen wurden bestimmt:

- $m_P$  Pulvermasse (entspricht der Isolatmenge) [g]
- $m_a$  abgelöste Probenmasse [g]

Aus diesen Größen wird die Ausbeute  $X_{ges} = \frac{m_P}{m_a} \cdot 100\%$  berechnet. Mithilfe dieses Wertes kann nun der ausgeschiedene Legierungselementanteil berechnet werden.

$$X_{Element} = \frac{w_{Element,P}}{w_{Element,S}} \cdot X_{ges} \quad (5.1)$$

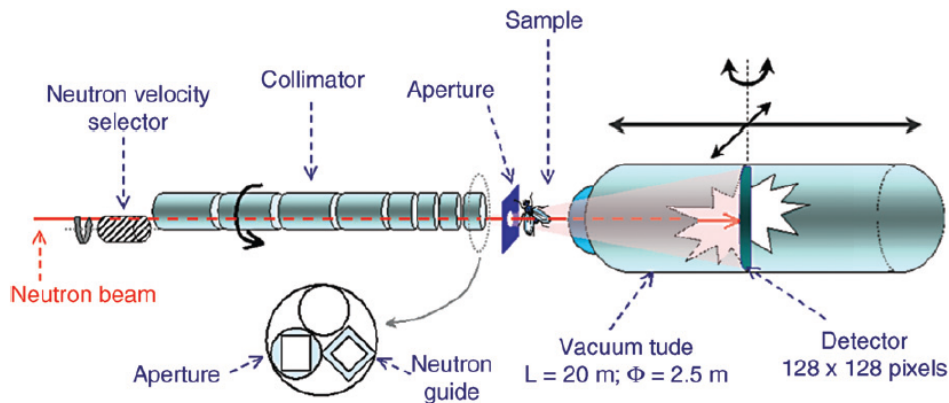
Hierbei sind  $w_{Element,P}$  die Elementkonzentration im Pulver und  $w_{Element,S}$  die Elementkonzentration im Stahl, jeweils in Gew.-% angegeben.

### 5.2.5 SANS-Untersuchungen

Die Kleinwinkel-Neutronen-Streuung ist eine Untersuchungstechnik, die für viele Fragestellungen bei der Charakterisierung von Materialien verwendet werden kann. Insbesondere ist diese Methode geeignet, sowohl Größenverteilung und Ausscheidungsichten, als auch den ausgeschiedenen Volumenanteil zu messen [64]. Im Gegensatz zur Untersuchung mit Photonen oder Elektronen, werden bei dieser



Technik Neutronen verwendet, die mit den Atomkernen des Probenmaterials in Wechselwirkung treten. Dies hat zur Folge, dass der Versuch sensitiv auf verschiedene Elemente, sowie auf verschiedene Isotope eines Elementes ist. Die Auswertung der Messungen ist sehr komplex und wird von den Experten durchgeführt, die die Messgeräte betreuen.



**Abbildung 5.4:** Schematische Darstellung des SANS-Experiments (Grafik aus [9])

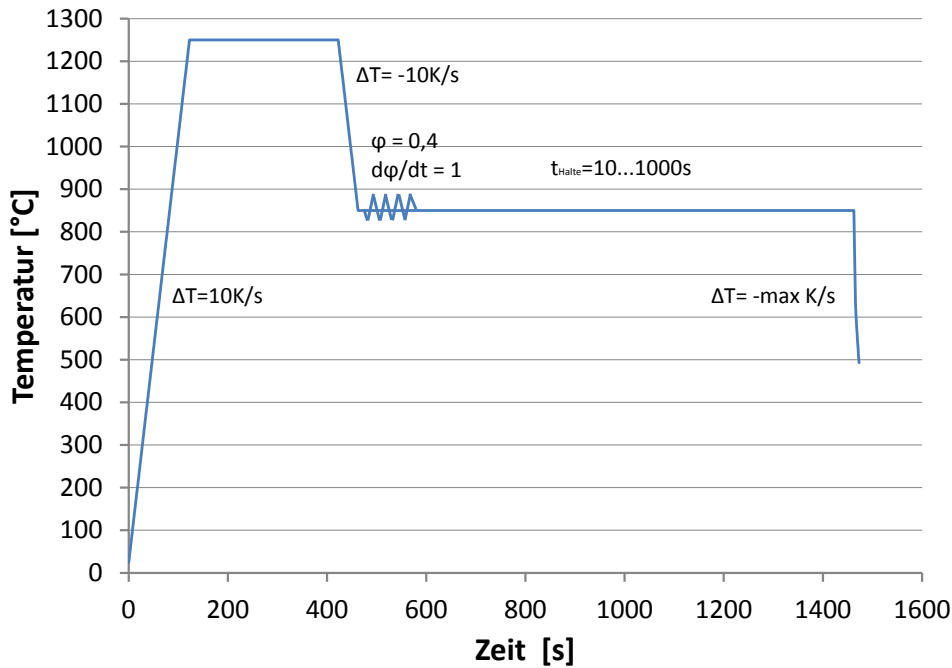
**Abbildung 5.4** zeigt den Aufbau des SANS-Versuches. Die Theorie der Neutronenstrahllexperimente ist in [9] beschrieben. Eine Einführung in die Neutronenstrahlstreuung und Reflektometrie wird in [65] gegeben. Der eintreffende Neutronenstrahl<sup>9</sup> definierter Energie trifft nach dem Durchlaufen eines Kollimators und einer Blende auf die Probe. An dieser findet die Streuung statt. Die gestreuten Neutronen werden anschließend mit einem 2-D Detektor nachgewiesen. Anhand der Informationen über den Streuwinkel und der Anzahl der Neutronen, die auf eine bestimmte Art und Weise gestreut werden, kann auf die Beschaffenheit des durchstrahlten Probenkörpers geschlossen werden.

### Versuchsvorbereitung

Für die SANS-Experimente wird eine bestimmte Probengeometrie benötigt. Bleche mit den Maßen  $14 \times 14 \times 1 \text{ mm}^3$  müssen aus den vorbehandelten Proben hergestellt werden. Da die Dilatometerproben für diesen Zweck zu klein waren, wurde eine HDS-V40 Versuchsanlage verwendet, um größere Probenzylinder warmumzuformen.

**Abbildung 5.5** zeigt die thermomechanische Behandlung zur Herstellung der SANS-Proben. Die Temperaturführung wurde in einem weiteren Versuch mit mehreren Thermoelementen exakt überwacht. Die so gewonnenen gestauchten Zylinderproben wurden in einem weiteren Produktionsschritt halbiert. Eine Hälfte wurde für die klassische TEM Untersuchung

<sup>9</sup>Die Neutronen werden durch eine Kernreaktion in einem Versuchsreaktor erzeugt. Da bei der dort ablaufenden Kernspaltung ein Neutronenüberschuss entsteht, können die Neutronen problemlos für Experimente genutzt werden.



**Abbildung 5.5:** Ablaufschema des Versuchsprogramms zur Erstellung der SANS Proben

präpariert, während die zweite Hälfte für die SANS-Untersuchung auf die vorgegebene Blechdicke von  $1 \text{ mm}$  heruntergeschliffen wurde. Aus der so entstandenen Scheibe wurde aus der Mitte ein Quadrat von  $14 \times 14 \text{ mm}^2$  herausgetrennt.

### 5.2.6 SAXS-Untersuchungen

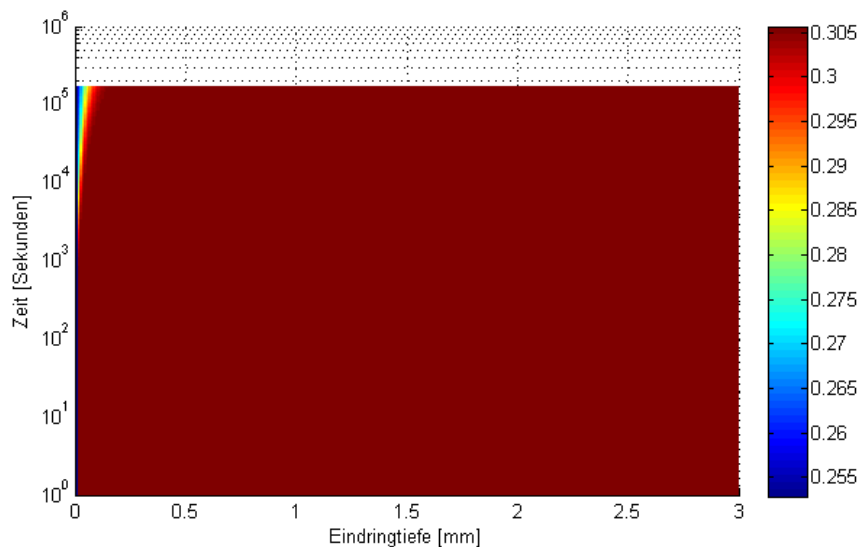
Eine weitere Möglichkeit zur simultanen Bestimmung des ausgeschiedenen Volumenanteils und der Größenverteilung der Ausscheidungen ist die Kleinwinkel-Röntgenstreuung. Das Verfahren funktioniert ähnlich wie die Kleinwinkel Neutronenstreuung, jedoch werden im Falle von SAXS hochenergetische Röntgenstrahlen verwendet, um den Werkstoff zu untersuchen. Die Erzeugung der hochenergetischen Röntgenstrahlung wird durch einen Synchrotron gewährleistet, an dem die Strahlung in mehreren Beamlines für Experimente genutzt werden kann. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Proposal für einen in situ Versuch an der HEMS-Beamline am DESY in Hamburg eingereicht. In diesem Versuch sollte während des Dilatometerversuches (siehe **Abbildung 5.1 a**)) zeitgleich der Ausscheidungszustand bestimmt werden.

Der geplante Versuch konnte aufgrund der massiven Überbelegung der Versuchsanlage nicht durchgeführt werden.

# 6 Versuchsauswertungen

## 6.1 Glühversuche

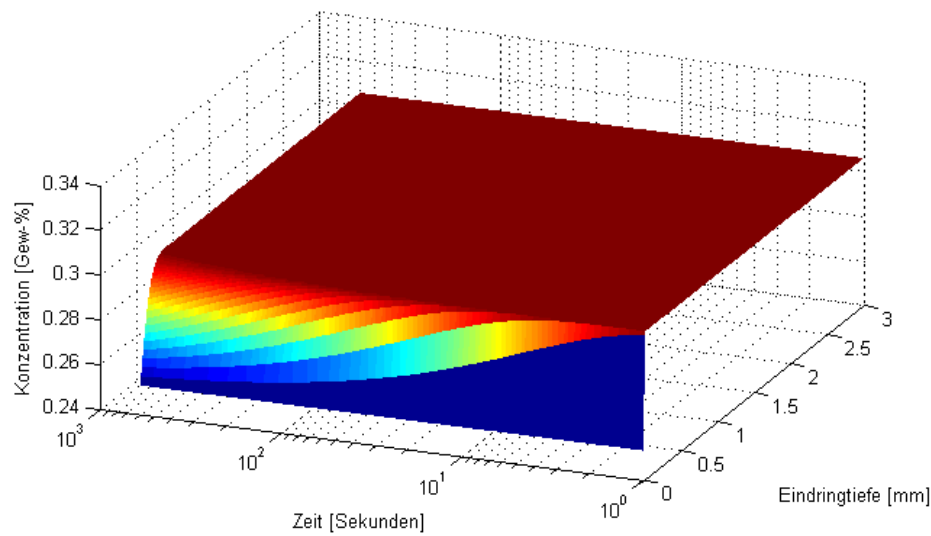
Die Glühversuche wurden im Rahmen der Auflösungsuntersuchung ausgewertet, da die Glühungen der Proben lediglich notwendige Behandlungsschritte waren, um Ausscheidungen zu erzeugen bzw. zu verändern. Wie in der Versuchsbeschreibung in **Unterabschnitt 5.2.2** beschrieben, waren die Probe durch eine Edelstahlfolie geschützt. Daher musste sichergestellt werden, dass die Proben nicht durch die Stahlfolie kontaminiert werden konnten. Aus diesem Grund wurde das Problem in einem einfachen Diffusionsmodell untersucht, dass den Stoffaustausch zwischen der Folie und der Probe simuliert. Das Modell ist eine konservative Abschätzung des Problems, da sowohl die Folie, als auch die Probe als halbumendliche Körper dargestellt werden, die in perfektem Kontakt stehen. Der berechnete Stoffaustausch ist daher als zu groß einzuschätzen.



**Abbildung 6.1:** Diffusionsprofil für Folie 2 und Stahl TKSE2 bei 800°C für C

Die errechneten Diffusionsprofile zeigten deutlich, dass bei einer Glühtemperatur von 800°C erst nach sehr langer Zeit ( $> 10^5[s]$ ) eine Beeinflussung der Probe stattfindet (siehe **Abbildung 6.1**). Diese beeinflusste Zone wird jedoch vor der weiteren Behandlung, wie bereits beschrieben, entfernt. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist bei 1200°C deutlich höher (siehe **Abbildung 6.2**), doch wurden die Proben bei dieser Temperatur maximal 10 Minuten behandelt, sodass auch hier keine signifikante Probenbeeinflussung zu erwarten war.

Es wurden zusätzlich noch Diffusionsprofile für die anderen Stähle, sowie für die



**Abbildung 6.2:** Diffusionsprofil für Folie 2 und Stahl TKSE2 bei 1200°C für C

Elemente N, Cr und Ni berechnet. Der Stickstoff zeigte dabei ähnliche Diffusionsgeschwindigkeiten wie der Kohlenstoff, wobei die beiden substitutionellen Legierungselemente bei den vorgegebenen Parametern eine vernachlässigbare Neigung zur Diffusion zeigten.

Eine mögliche Oxidation der Probenoberfläche wurde durch die Begasung mit Argon und durch die Schutzfolie weitestgehend vermieden. Auch das Entfernen der oberflächennahen Schicht half dabei, eine möglichst unbeeinflusste Probe zu erhalten, die dann elektrochemisch untersucht wurde.

## 6.2 Auflösungsuntersuchungen

In seinem Bericht hat Mieszczyk [8] bereits erste Untersuchungsergebnisse beschrieben, sowie die Kalibrierung der Messmethode (ICP-MS) der SE-AG vorgenommen.

### 6.2.1 Kalibrierungsmessung

Zur Kalibrierung des ICP-Messgerätes wurden 5 definierte Pulverproben verwendet, bei denen jeweils der stöchiometrische Gehalt als Soll-Gehalt gesetzt und mit dem gemessenen Ist-Gehalt verglichen wurde. Die verwendeten Pulver waren:

- FeVC
- $V_2O_5$
- FeNbC
- VC (verunreinigt)
- VC (rein)

Mieszczyk stellte fest, dass bei verunreinigten Proben Abweichungen vom Sollwert auftreten können. Es ist daher empfehlenswert Kontrollmessungen durchzuführen, um die Aussagen entsprechend abzusichern.

Da im weiteren Verlauf der Untersuchungen festgestellt wurde, dass die elektrochemische Auflösungsmethode nicht die erwarteten Ergebnisse liefert und zudem auch extrem zeitaufwändig ist, wurden keine weiteren Versuche durchgeführt.

### 6.2.2 Vorversuche

Als weitere Überprüfungsmaßnahme wurden zwei Stähle, die eine große Menge an Ausscheidungen erzeugen, untersucht. Als Vergleichswert für die Messungen sollten ThermoCalc Daten verwendet werden. Dazu wurden von beiden Stählen die Zusammensetzungen gemessen und als Eingangsparameter für die Berechnungen genutzt. Die Stahlproben wurden bei 800 °C bzw. 900 °C für bis zu 16 Stunden geglüht, um eine große Menge an Ausscheidungen zu erzeugen. Anschließend wurden diese Proben mit der Auflösungsmethode untersucht. Die Versuchsergebnisse sind in **Tabelle 6.1** dargestellt.

Werden die Daten aus **Tabelle 6.1** mit den ThermoCalc-Daten verglichen, so fällt auf, dass die Ausbeute zum Teil sehr viel größer ist, als der ausgeschiedene Gewichtsanteil. Dieser beträgt für Stahl A unter den gegebenen Bedingungen 0,14% und für Stahl B 0,11%. Der Grund dafür ist, dass bei der Auflösungsuntersuchung um die Ausscheidungen herum auch immer ein Eisenrest übrig bleibt. Dies verfälscht zusätzlich die Zusammensetzung der Ausscheidungen und macht die Interpretation der Ergebnisse schwierig.

Ein Vergleich der Chemie des Isolates (letzte Spalte der **Tabelle 6.1**) mit den entsprechenden ThermoCalc-Werten zeigt, dass dieser Versuchsaufbau nicht geeignet ist, saubere Versuchsdaten zu gewinnen. Bei Stahl A sollten die Ausscheidungen

| Stahl | Versuch | Einwaage | Isolat    | Ausbeute | Chemie (Gew-%)       |
|-------|---------|----------|-----------|----------|----------------------|
| A     | 1;1     | 2,7389 g | 8,381 mg  | 0,31 %   | 0,1 Nb 30 Ti 0,35 V  |
|       | 1;2     | 2,8399 g | 13,549 mg | 0,48 %   | 0,1 Nb 19 Ti 0,27 V  |
|       | 2;1     | 3,0917 g | 11,964 mg | 0,39 %   | 0,07 Nb 24 Ti 0,32 V |
|       | 2;2     | 3,5868 g | 12,11 mg  | 0,34 %   | 0,09 Nb 30 Ti 0,41 V |
|       | 3;1     | 2,9686 g | 5,803 mg  | 0,20 %   | 0,15 Nb 44 Ti 0,35 V |
|       | 3;3     | 3,9913 g | 7,401 mg  | 0,19 %   | 0,15 Nb 47 Ti 0,45 V |
| B     | 1;1     | 4,1785 g | 33,022 mg | 0,79 %   | 0,3 Nb 2,7 Ti 1,5 V  |
|       | 1;2     | 3,9691 g | 33,629 mg | 0,85 %   | 0,3 Nb 3 Ti 1,8 V    |
|       | 2;1     | 4,0557 g | 30,688 mg | 0,76 %   | 0,3 Nb 3,3 Ti 1,6 V  |
|       | 2;2     | 0,3346 g | 4,388 mg  | 1,31 %   | 2,3 Nb 13,7 Ti 6,8 V |
|       | 2;3     | 3,4485 g | 28,867 mg | 0,84 %   | 0,3 Nb 3,1 Ti 1,7 V  |
|       | 3;1     | 3,599 g  | 31,12 mg  | 0,86 %   | 0,3 Nb 3,2 Ti 3,9 V  |
|       | 3;2     | 3,6297 g | 29,532 mg | 0,81 %   | 0,3 Nb 3,4 Ti 4,4 V  |

**Tabelle 6.1:** Ergebnisse des Vorversuchs zur Auflösungsuntersuchung.  
Stahl A bei 900 °C gegläht, Stahl B bei 800 °C

zu knapp 80 % aus Titan bestehen, während der Versuch lediglich bis zu 47 % anzeigt. Bei Stahl B ist die Abweichung noch extremer: ThermoCalc sagt einen V-Anteil von über 60 % voraus, im Versuch werden nur maximal 4,4 % nachgewiesen.

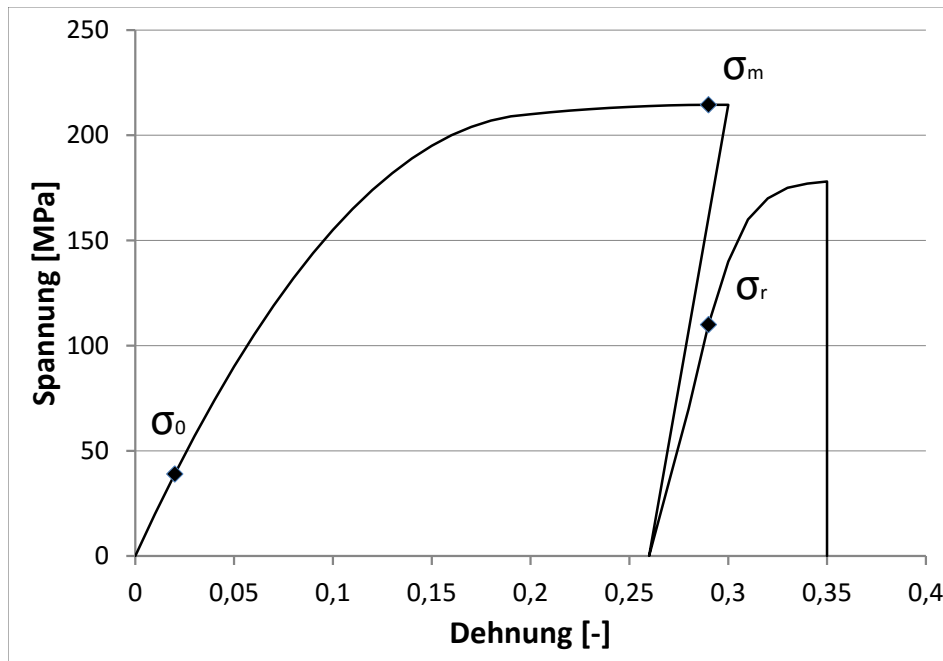
Damit ist nachgewiesen, dass die Auflösungsmethode für die Feststellung eines ausgeschiedenen Volumenanteiles offenbar nicht geeignet ist. Der angezeigte Wert ist generell zu hoch, zeigt allerdings auch keine konstante Abweichung, die durch geeignete Maßnahmen korrigiert werden könnte. Die chemischen Daten, die aus dem Versuch gewonnen werden können, sind ebenfalls ungeeignet, um sie zur Modellvalidierung verwenden zu können, da durch mögliche Verunreinigungen wegen des Eisenrestes eine genaue Messung nicht möglich ist. Für die Bestimmung des ausgeschiedenen Volumenanteiles sollte ein anderes Verfahren verwendet werden. Beispielsweise ist es möglich, aus den TEM-Ergebnissen mittels eines Berechnungsverfahrens auf den ausgeschiedenen Volumenanteil zurückzuschließen.

## 6.3 Dilatometerversuche

### 6.3.1 Ergebnisse der Entfestigungsversuche

Die Ergebnisse beziehen sich auf das in **Abbildung 5.1 a)** dargestellte Versuchsprogramm. Die Entfestigung wurde dabei wie folgt bestimmt.

Während eines jeden Umformstiches wurde das Spannungs-Dehnungsdiagramm aufgenommen. Durch die Haltezeit vor dem Teststich, lag die Spannung  $\sigma_r$  zwischen der Maximalspannung  $\sigma_m$  und der Spannung des unverformten Probenkörpers  $\sigma_0$ . Der Spannungsverlauf ist in der folgenden Abbildung schematisch dargestellt.



**Abbildung 6.3:** Schematische Darstellung eines Spannungs-Dehnungsdiagrammes zur Berechnung des Entfestigungsverhaltens

Der prozentuale Grad der Entfestigung wird dann gemäß der Gleichung

$$X_{Entf} = \frac{\sigma_m - \sigma_r}{\sigma_m - \sigma_0} \quad (6.1)$$

berechnet. Die nachfolgenden Bilder zeigen die Ergebnisse der Versuchsreihe.

**Abbildung 6.4** zeigt die Entfestigungskurven der Referenzlegierung TKSE 1 im Vergleich zu Niob und Vanadium legierten Varianten. Während das Zulegieren von Vanadium nahezu keinen Einfluss auf das Entfestigungsverhalten hat, wird bei Zugabe von Niob eine signifikante Verzögerung der Entfestigung beobachtet. Mit diesen ersten Ergebnissen konnten weitere Versuche durchgeführt werden, bei denen die Gehalte an Kohlenstoff, Aluminium und den Mikrolegierungselementen Niob und Vanadium, variiert wurden.

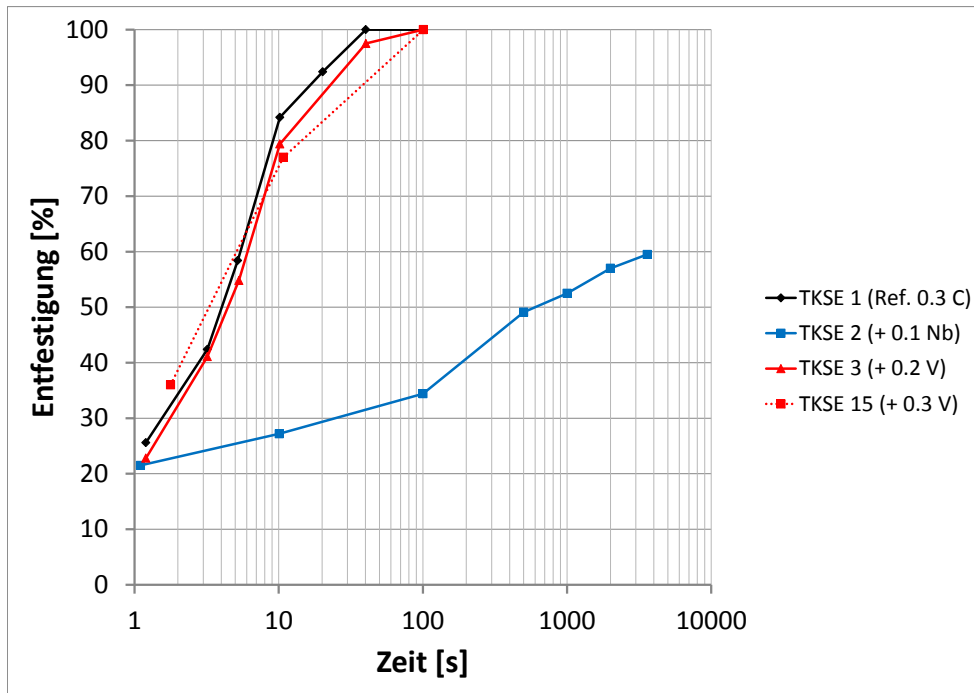


Abbildung 6.4: Entfestigungsdaten der ersten Versuchsstähle bei 950 °C

Der Referenzstahl in **Abbildung 6.5** enthält neben 20 Gew.-% Mn auch 0,6 Gew.-% C und 1,5 Gew.-% Al. Die Vergleichsstähle sind mit verschiedenen Gehalten der Mikrolegierungselemente legiert und können abweichende Kohlenstoffgehalte aufweisen. Bei den mit Vanadium legierten Varianten (TKSE 7, 8 und 16) ist erkennbar, dass nur bei hohen Vanadiumgehalten (ab 0,2 Gew.-%) in Kombination mit hohen Kohlenstoffgehalten eine Verzögerung der Entfestigung zu messen ist.

Die Niob legierten Varianten zeigen schon bei geringen Niobgehalten (0,025 Gew.-%) ein verzögertes Entfestigungsverhalten. Der Kohlenstoffgehalt spielt dabei eine untergeordnete Rolle. Bei ausreichend hohem Niobgehalt ist selbst bei nur 0,15 Gew.-% Kohlenstoff noch eine erhebliche Verzögerung in der Entfestigung zu verzeichnen. Im **Anhang A.1** sind weitere Ergebnisse der Entfestigungsversuche enthalten. Diese zeigen die gleichen Tendenzen auf, die bereits in den **Abbildungen 6.4** und **6.5** zu finden sind.

Die Entfestigungsdaten geben einen Hinweis auf das Rekristallisations- und Erholungsverhalten der Proben [66], sodass eine verzögerte Entfestigung mit einer langsameren Rekristallisation und/oder Erholung gleichzusetzen ist. Gründe für die Verzögerung der Rekristallisation und Erholung können bei diesen Stählen beispielsweise Ausscheidungen sein, die sich in der Nähe der Korngrenzen auflösen und die Bewegung der Korngrenze durch die gelösten Elemente bremsen (solute drag Effekt) [67]. Bestehende Ausscheidungen können Versetzungen daran hindern, sich gegenseitig auszugleichen und reduzieren so den Erholungseffekt. Um dies weiter zu untersuchen, wurden von einigen der Proben TEM-Aufnahmen erstellt, womit der Ausscheidungszustand zu dem jeweiligen Rekristallisationszustand dargestellt werden kann.



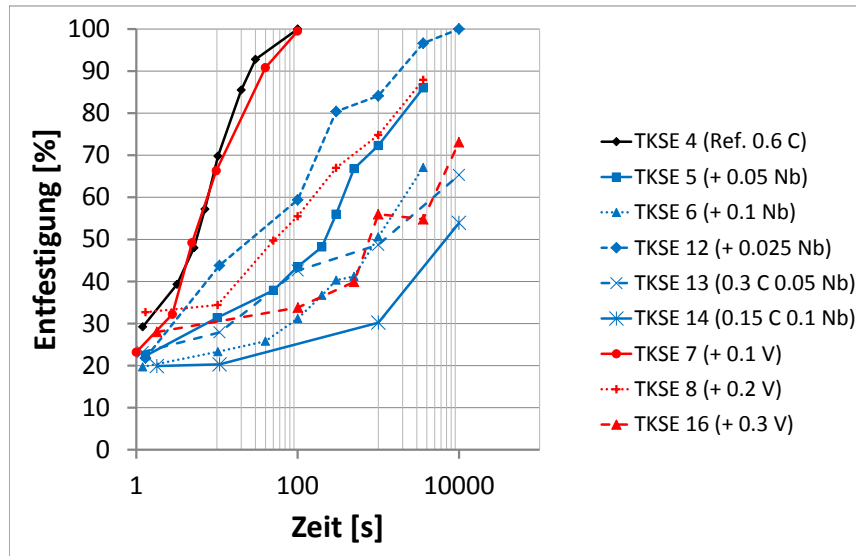
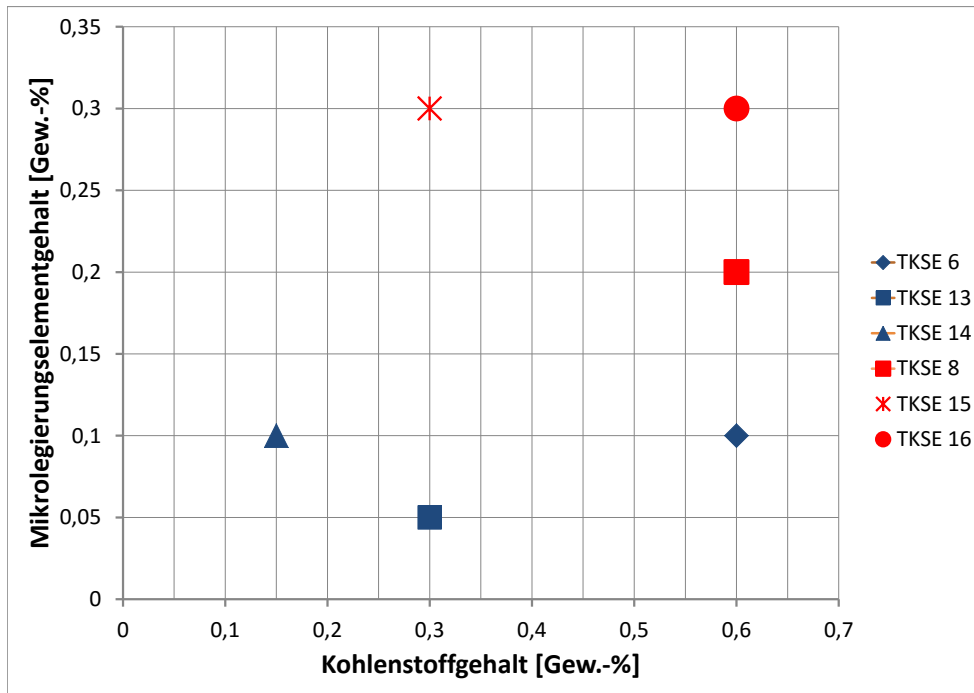


Abbildung 6.5: Entfestigungsdaten der zweiten Versuchsreihe bei 900 °C

### 6.3.2 Größenverteilung und Ausscheidungsflächendichte

Für die Stähle TKSE 6, 8, 13, 14, 15 und 16 (3 Nb- und 3 V-legierte Varianten) wurden detaillierte TEM-Untersuchungen durchgeführt, um die Ausscheidungszustände bewerten zu können. Im Folgenden sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen dargestellt. Es sei vorab darauf hingewiesen, dass lediglich eine Fläche von  $1,5 \mu m^2$  untersucht wurde. Dadurch ist vor allem die Partikeldichte nicht sicher bestimmbar. Sie kann unter Umständen um den Faktor 10 zu groß oder zu klein sein (abhängig davon, wie homogen die Ausscheidungen in der Probe verteilt sind). Zusätzlich ist anzumerken, dass mit dem Transmissionselektronenmikroskop erst Ausscheidungen ab einem Durchmesser von  $3nm$  sicher erkannt werden können. Unterhalb dieser Größe ist es zwar möglich einzelne Partikel zu erkennen, jedoch ist dies in hohem Maße vom Kontrast gegenüber dem Kohlenstofffilm abhängig. Der theoretisch mögliche kleinste Durchmesser einer Ausscheidung liegt in der Größenordnung einer Elementarzelle des entsprechenden Gitters (etwa 0,4 bis 0,6 nm). Eine Abschätzung welcher Anteil der kleineren Ausscheidungen entdeckt wird ist nicht möglich, da keine alternative Messmethoden verfügbar sind. Die nachfolgende Grafik zeigt die Einordnung der Versuchsmaterialien nach den Kohlenstoff- und Mikrolegierungselementgehalten.



**Abbildung 6.6:** Zusammensetzung der Dilatometerproben für die Ausscheidungsuntersuchung

### TKSE 6 - Nb

Die nioblegierte Variante hat einen Sollgehalt von 0,6 Gew.-% Kohlenstoff, 1,5 Gew.-% Aluminium und 0,1 Gew.-% Niob. Für diese Variante wurden Untersuchungen der Dilatometerproben bei 950 °C (1 bis 3600 s) und 900 °C (300 und 3600 s) durchgeführt.

| $T[^\circ\text{C}]$ | $t[\text{s}]$ | $d_m[\text{nm}]$ | $\sigma[\text{nm}]$ | $N_{\text{part}}[1/\mu\text{m}^2]$ | $X_{\text{Entf}}$ |
|---------------------|---------------|------------------|---------------------|------------------------------------|-------------------|
| 950                 | 1             | 4,8              | 1,3                 | 333                                | 0,219             |
|                     | 10            | 6,8              | 3,5                 | 660                                | 0,299             |
|                     | 100           | 10,0             | 4,0                 | 476                                | 0,389             |
|                     | 1000          | 11,0             | 4,0                 | 457                                | 0,639             |
|                     | 3600          | 14,0             | 5,0                 | 140                                | 0,815             |
| 900                 | 300           | 11,0             | 4,0                 | 457                                | 0,403             |
|                     | 3600          | 12,0             | 5,0                 | 191                                | 0,671             |

**Tabelle 6.2:** Ausscheidungsdaten der Variante TKSE 6

**Tabelle 6.2** zeigt, dass bereits nach 1 Sekunde Haltezeit bei 950°C ein hohes Maß an Ausscheidungen vorliegt. Die Partikeldichte bleibt bis etwa 1000 Sekunden hoch und sinkt dann ab, was einen Vergrößerungsprozess anzeigt. Bei 900 °C ist die Ausscheidungsflächendichte nicht wesentlich höher, als bei 950 °C. Das Wachstum und die Vergrößerung der Ausscheidungen sind etwas geringer. Dies deutet darauf hin, dass die Ausscheidungsbildung bereits bei höheren Temperaturen stattfindet und bei Erreichen der 900 °C weitestgehend abgeschlossen ist.

Eine Auswertung der Löslichkeitsdaten (ThermoCalc, Datenbank für hochmanganhaltige Stähle) dieses Materials zeigte, dass die Auflösungstemperatur für die Ausscheidungen deutlich über 1250 °C liegt. Somit liegt hier beim Vergleich mit den Simulationsdaten die Schwierigkeit vor, dass der Startzustand unbekannt ist.

### TKSE 8 - V

Die vanadiumlegierte Variante enthält 0,6 Gew.-% Kohlenstoff, 1,5 Gew.-% Aluminium und 0,2 Gew.-% Vanadium. Es wurden Untersuchungen der Dilatometerproben bei 950 °C (10 bis 3600 s), 900 °C (10 bis 1000 s) und 850 °C (100 und 1000 s) durchgeführt.

| $T[^\circ\text{C}]$ | $t[\text{s}]$ | $d_m[\text{nm}]$ | $\sigma[\text{nm}]$ | $N_{\text{part}}[1/\mu\text{m}^2]$ | $X_{\text{Entf}}$ |
|---------------------|---------------|------------------|---------------------|------------------------------------|-------------------|
| 950                 | 10            | 11,0             | 5,0                 | 41                                 | 0,703             |
|                     | 100           | 7,7              | 4,0                 | 457                                | 0,973             |
|                     | 1000          | 14,0             | 6,0                 | 129                                | 0,998             |
|                     | 3600          | 14,0             | 5,0                 | 140                                | 1,000             |
| 900                 | 10            | 18,0             | 5,0                 | 41                                 | 0,344             |
|                     | 100           | 9,0              | 3,3                 | 191                                | 0,555             |
|                     | 1000          | 15,0             | 7,0                 | 104                                | 0,748             |
| 850                 | 100           | 8,2              | 2,1                 | 201                                | 0,323             |
|                     | 1000          | 8,7              | 2,5                 | 439                                | 0,392             |

**Tabelle 6.3:** Ausscheidungsdaten der Variante TKSE 8

Aus **Tabelle 6.3** ist ersichtlich, dass die Ausscheidungsbildung der Variante 8 erst knapp oberhalb von 950 °C beginnen kann. Dies geht aus der geringen Partikeldichte in Kombination mit dem großen mittleren Radius hervor. Bei 950 °C ist nach etwa 100s die Ausscheidungsbildung abgeschlossen und die Vergrößerung der Ausscheidungen setzt ein. Die Werte bei 900 °C zeigen ein ähnliches Bild. Der mittlere Durchmesser ist allerdings größer als bei 950 °C. Bei 850 °C findet die Ausscheidungsbildung deutlich langsamer statt und ist erst nach 1000 Sekunden abgeschlossen. Auffällig ist, dass der mittlere Durchmesser im Bereich zwischen 100 s und 1000 s kaum ansteigt. Das liegt an der Bildung weiterer feiner Ausscheidungen, die den Mittelwert des Durchmessers verringern.

### TKSE 13 - Nb

Bei TKSE 13 handelt es sich um eine nioblegierte Variante mit 0,3 Gew.-% Kohlenstoff, 1,5 Gew.-% Aluminium und 0,05 Gew.-% Niob. Es wurden TEM-Untersuchungen der Dilatometerproben bei 950 °C (10 bis 3600 s) und 900 °C (10 bis 10000 s) durchgeführt.

Die Ausscheidungsbildung bei Variante 13 zeigt bei 950°C einige unplausible Effekte (siehe **Tabelle 6.4**). Der Verlauf der Ausscheidungsbildung weicht vom Verlauf bei den anderen nioblegierten Varianten ab. Bei 950°C wächst der mittlere Ausscheidungsradius von 9,5 nm auf 16,0 nm im Verlauf von 90 Sekunden an und bleibt dann konstant. Demgegenüber steht, dass zuerst die Partikeldichte ansteigt (bis 100 s auf 203  $[1/\mu\text{m}^2]$ ), dann bis zu 1000 s wieder abfällt und zum Ende hin wieder ansteigt. Solch ein Verlauf ist mit den gängigen Theorien

| $T[^\circ\text{C}]$ | $t[\text{s}]$ | $d_m[\text{nm}]$ | $\sigma[\text{nm}]$ | $N_{\text{part}}[1/\mu\text{m}^2]$ | $X_{\text{Entf}}$ |
|---------------------|---------------|------------------|---------------------|------------------------------------|-------------------|
| 950                 | 10            | 9,5              | 2,5                 | 163                                | 0,383             |
|                     | 100           | 16,0             | 5,0                 | 203                                | 0,742             |
|                     | 1000          | 16,0             | 4,0                 | 177                                | 0,799             |
|                     | 3600          | 16,0             | 5,0                 | 294                                | 0,874             |
| 900                 | 10            | 6,4              | 2,1                 | 567                                | 0,279             |
|                     | 100           | 9,7              | 3,0                 | 423                                | 0,426             |
|                     | 1000          | 9,3              | 3,8                 | 567                                | 0,487             |
|                     | 10000         | 11,0             | 3,0                 | 398                                | 0,653             |

**Tabelle 6.4:** Ausscheidungsdaten der Variante TKSE 13

zur Ausscheidungsbildung nicht vereinbar. Werden mögliche Gründe für dieses Verhalten betrachtet, ist dies möglicherweise wie folgt zu erklären: Vermutlich wurden bei der Messung bei 10 s einige feine Ausscheidungen nicht entdeckt, sodass der mittlere Radius eher zu groß und die Ausscheidungsichte zu gering bestimmt wird. Ebenso ist der mittlere Durchmesser bei 100 Sekunden eher als zu groß einzuschätzen. Da nach 100 Sekunden die Ausscheidungsbildung in der Regel abgeschlossen ist, kann hier eher eine hohe Ausscheidungsflächendichte in Verbindung mit einem kleinen mittleren Durchmesser erwartet werden. Der Messwert der Ausscheidungsichte bei 3600 s ist als zu groß einzuschätzen, da nach dieser Haltezeit die Ostwaldreifung schon in einem fortgeschrittenen Stadium sein sollte. Grund für den hohen Wert kann ein besonders dicht besetzter Ausschnitt aus der Probe sein.

Bei 900°C steigt der Radius im Verlauf der 10000 s Haltezeit durchgängig an, mit einem Plateau zwischen 100 und 1000s. Die Partikeldichte nimmt erst nach 1000s signifikant ab. Im Gegensatz zur Messung bei 950 °C ist dieser Verlauf plausibel. Die gefundenen Unregelmäßigkeiten können die Folge von Schwankungen in der Zusammensetzung der einzelnen Probenkörper sein, oder aufgrund der Einschränkungen bei der TEM Messung auftreten (detektierbarer Minimaldurchmesser).

#### TKSE 14 - Nb

Diese nioblegierte Variante mit 0,15 Gew.-% Kohlenstoff, 1,5 Gew.-% Aluminium und 0,1 Gew.-% Niob wurde bei 950 °C (1 bis 3600 s) und 900 °C (100 bis 10000 s) untersucht.

| $T[^\circ\text{C}]$ | $t[\text{s}]$ | $d_m[\text{nm}]$ | $\sigma[\text{nm}]$ | $N_{\text{part}}[1/\mu\text{m}^2]$ | $X_{\text{Entf}}$ |
|---------------------|---------------|------------------|---------------------|------------------------------------|-------------------|
| 950                 | 1             | 7,5              | 2,0                 | 95                                 | 0,249             |
|                     | 100           | 15,0             | 4,0                 | 196                                | 0,304             |
|                     | 3600          | 19,0             | 6,0                 | 141                                | 0,745             |
| 900                 | 100           | 11,0             | 2,0                 | 378                                | 0,251             |
|                     | 10000         | 17,0             | 4,0                 | 91                                 | 0,539             |

**Tabelle 6.5:** Ausscheidungsdaten der Variante TKSE 14

**Tabelle 6.5** zeigt, dass der Beginn der Ausscheidungsbildung oberhalb von 950°C liegt. Nach einer Sekunde Haltezeit enthält das Versuchsmaterial 95 Parti-

kel pro  $\mu\text{m}^2$ . Bis zu 100 Sekunden Haltezeit steigt die Anzahl der Ausscheidungen an. Gleichzeitig steigt der mittlere Durchmesser der Ausscheidungen auf 15 nm. Da der mittlere Durchmesser bei 1 s Haltezeit noch vergleichsweise klein ist, kann davon ausgegangen werden, dass die Ausscheidungsreaktion im Anfangsstadium ist. Der starke Anstieg des mittleren Durchmessers wird durch die möglichen Messfehler relativiert. Die Werte bei 3600 s Haltezeit liegen wieder in einem plausiblen Bereich.

Bei 900 °C ist die Partikeldichte anfangs deutlich höher. Das Teilchenwachstum ist langsamer als bei 950 °C. Mit sinkender Anzahl an Ausscheidungen wächst der Durchmesser auf 17 nm bei 10000 Sekunden Haltezeit an. Da nur 2 Messpunkte vorliegen, kann keine Aussage über Beginn und Ende des Ausscheidungs Vorganges gemacht werden.

### TKSE 15 - V

Diese Variante ist vanadiumlegiert und enthält 0,3 Gew.-% Kohlenstoff, 1,5 Gew.-% Aluminium und 0,3 Gew.-% Vanadium. Die Versuche wurden bei 900 °C (100 und 1000 s) und 850 °C (100 und 1000 s) durchgeführt. Damit ist der Beginn der Ausscheidungs bildung nicht charakterisiert. Bei der höheren Temperatur zeigt sich bei 1000 s Haltezeit ein inhomogenes Ausscheidungs bild.

| $T[^\circ\text{C}]$ | $t[\text{s}]$ | $d_m[\text{nm}]$ | $\sigma[\text{nm}]$ | $N_{\text{part}}[1/\mu\text{m}^2]$ | $X_{\text{Entf}}$ |
|---------------------|---------------|------------------|---------------------|------------------------------------|-------------------|
| 900                 | 100           | 9,2              | 2,4                 | 348                                | 0,699             |
|                     | 1000          | 16,0             | 7,0                 | 160                                | 0,943             |
| 850                 | 100           | 5,2              | 1,0                 | 1191                               | 0,302             |
|                     | 1000          | 8,7              | 2,9                 | 492                                | 0,382             |

**Tabelle 6.6:** Ausscheidungsdaten der Variante TKSE 15

Auch hier ergibt sich ein ähnliches Zeit-Temperatur-Verhalten wie bei den anderen V-Varianten. Die Partikeldichte bei 850 °C ist im Vergleich mit den anderen Stählen recht hoch.

### TKSE 16 - V

Die zuletzt untersuchte Variante ist ebenfalls vanadiumlegiert. Sie enthält 0,6 Gew.-% Kohlenstoff, 1,5 Gew.-% Aluminium und 0,3 Gew.-% Vanadium und ist somit bis auf den höheren Kohlenstoffgehalt identisch mit TKSE 15.

| $T[^\circ\text{C}]$ | $t[\text{s}]$ | $d_m[\text{nm}]$ | $\sigma[\text{nm}]$ | $N_{\text{part}}[1/\mu\text{m}^2]$ | $X_{\text{Entf}}$ |
|---------------------|---------------|------------------|---------------------|------------------------------------|-------------------|
| 900                 | 100           | 7,1              | 1,8                 | 1322                               | 0,338             |
|                     | 10000         | 18,0             | 10,0                | 410                                | 0,731             |
| 850                 | 100           | 8,5              | 2,4                 | 1908                               | 0,215             |
|                     | 10000         | 12,0             | 7,0                 | 917                                | 0,430             |

**Tabelle 6.7:** Ausscheidungsdaten der Variante TKSE 16

Auch bei diesem Versuchsstahl ist der Ausscheidungs zustand bei 900 °C und 10000 Sekunden Haltezeit sehr inhomogen. Die Partikeldichte ist nochmals deutlich höher als bei Variante 15. Dies ist sehr wahrscheinlich auf den doppelt so

hohen Gehalt an Kohlenstoff zurückzuführen. Die mittleren Durchmesser liegen etwas höher als bei Variante 15.

## 6.4 SANS-Vorversuch

Für die Auswertung des SANS-Vorversuches muss die Temperaturführung im HDS-V40 Versuchszyklus genau bekannt sein. Da die Probe verhältnismäßig groß ist und nur der Kernbereich für die Untersuchung verwendet wird, muss explizit an dieser Stelle die Temperatur bekannt sein. Um eine Messung zu ermöglichen, wurde der Versuchszyklus ohne Umformung durchgeführt, damit durch zusätzliche Thermolemente im Kernbereich der Probe auch dort eine exakte Temperatur bestimmt werden konnte.

Zur Kerntemperaturmessung wurde ein Kanal in die Probe eingefräst, damit dass Thermolement im Probenmittelpunkt festgeschweißt werden konnte.

Die Ergebnisse der Temperaturmessung sind in der folgenden Abbildung dargestellt.

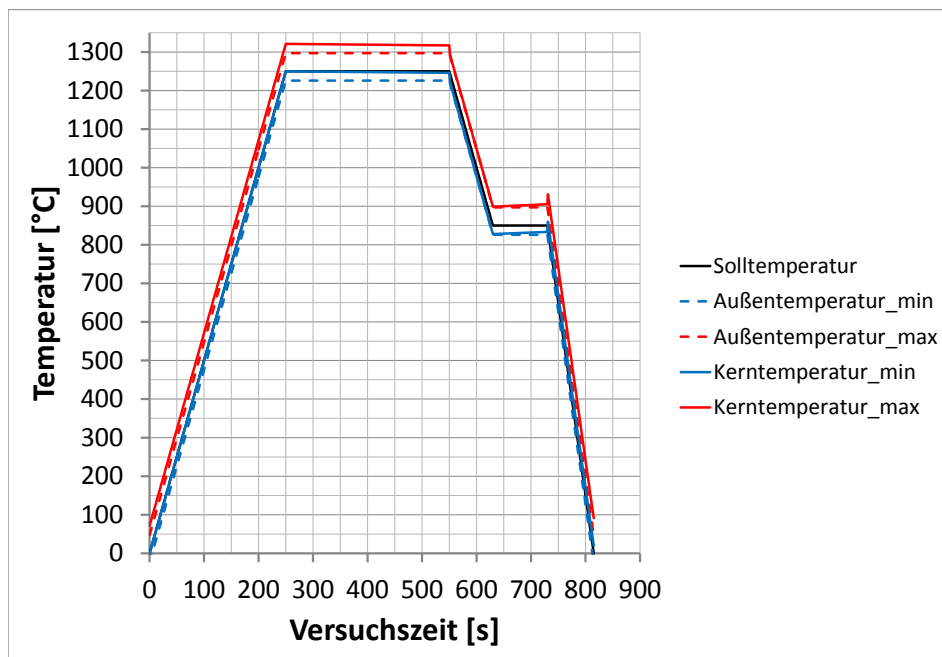


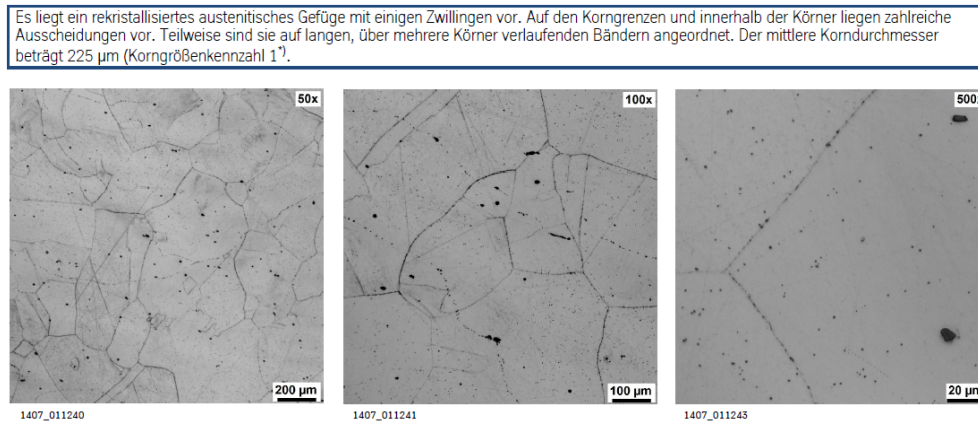
Abbildung 6.7: Temperaturverlauf beim HDS-V40 Versuch

Die in **Abbildung 6.7** dargestellten Temperaturen sind wie folgt zu verstehen: Die Solltemperatur ist die vorgegebene Temperatur für den Versuchsablauf. Die mit "Außentemperatur min" bezeichnete Temperatur stellt die Temperatur dar, die sich ergibt, wenn man die mittlere Temperaturabweichung zwischen Soll- und Istwert berücksichtigt und den Messfehler abzieht. Ähnlich errechnet sich der Wert für "Außentemperatur max", jedoch wird hier der Messfehler hinzuaddiert. Die Kerntemperaturen erhält man, indem zu den jeweiligen min- und max-Werten die Abweichung von Kern- und Außentemperatur addiert wird. Hierbei werden die gemittelten Abweichungen für die jeweiligen Versuchsphasen (Aufheizen, Abkühlen, Halten) verwendet.

Für die Kerntemperatur der Probe ergibt sich dadurch ein relativ breites Temperaturfenster von  $T_{soll}$  bis  $T_{soll} + 75[^\circ\text{C}]$ . Dieses Fenster muss bei der Auswertung der SANS-Proben berücksichtigt werden.

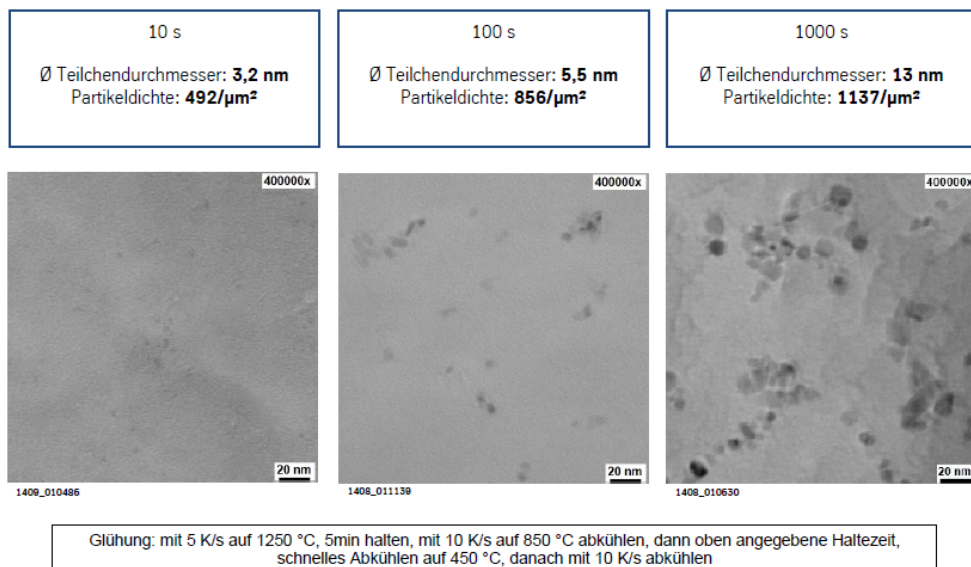
### 6.4.1 TEM-Untersuchung der SANS-Proben

Um eine Vorabinformationen über die Beschaffenheit der Proben zu erhalten, wurden sie mit dem TEM untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass die Proben ein vollständig rekristallisiertes Gefüge aufwiesen (**Abbildung 6.8**) und entsprechend keine dehnungsinduzierte Ausscheidungsbildung festgestellt werden konnte. Der Ausscheidungszustand zeigt sich homogen. Die Keimbildung war selbst nach 1000 Sekunden scheinbar nicht abgeschlossen. Sowohl die Teilchendichte, als auch der Radius stiegen bis zu 1000 Sekunden Haltezeit an (**Abbildung 6.9**).



<sup>\*)</sup> nach DIN EN ISO 643

**Abbildung 6.8:** Übersichtsbild aus dem Randbereich der SANS-Probe



**Abbildung 6.9:** Entwicklung der Ausscheidungen in der SANS-Probe

Diese Ergebnisse weichen stark vom den Ergebnissen aus den Versuchen im Dilatometer ab. Dies liegt hauptsächlich daran, dass kein Vorstich zur Kornfeinung durchgeführt werden konnte. Zudem ist die Temperaturführung in der HDS-V40



Versuchsanlage ungenau, sodass die Probe weder gleichmäßig, noch reproduzierbar erwärmt und abgekühlt werden kann.

Die schlechte Reproduzierbarkeit zeigte sich im Vergleich von zwei Proben, die identisch mit der HDS-V40 behandelt wurden und aus dem selben Material stammten. Bei der TEM-Untersuchung waren starke Unterschiede zwischen den Proben erkennbar. Sowohl der Teilchendurchmesser, als auch die Teilchendichte wichen um mehr als 20% voneinander ab.

### 6.4.2 Testmessung einer Probe

Es konnte eine Testmessung einer SANS-Probe durchgeführt werden. Die Ergebnisse, die vom Heinz-Maier-Leibnitz Zentrum in Garching mitgeteilt wurden [68], lauten wie folgt:

- Aus der Streukurve lassen sich Volumenanteil, Größenverteilung und der mittlere Radius der Ausscheidungen ableiten
- Die Proben sind relativ schwache Streuer, d.h. es wird viel Messzeit benötigt (ca. 5 Stunden pro Messung)
- Für bessere Messbedingungen sollte die Probe dünner sein und eine große Fläche aufweisen

Aufgrund dieser Informationen und der schlecht wiederholbaren Fertigungsschritte zur Vorbereitung der Proben wurden keine weiteren SANS Messungen in Betracht gezogen.

## 7 Ausscheidungsmodell für hochmanganhaltige Stähle

Dieses Kapitel behandelt das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Ausscheidungsmodell. Zudem werden die mit ThermoCalc berechneten thermodynamischen Daten anhand von Literaturwerten überprüft, um sicherzustellen, dass die Werte für den modellierten Bereich plausibel und richtig sind.

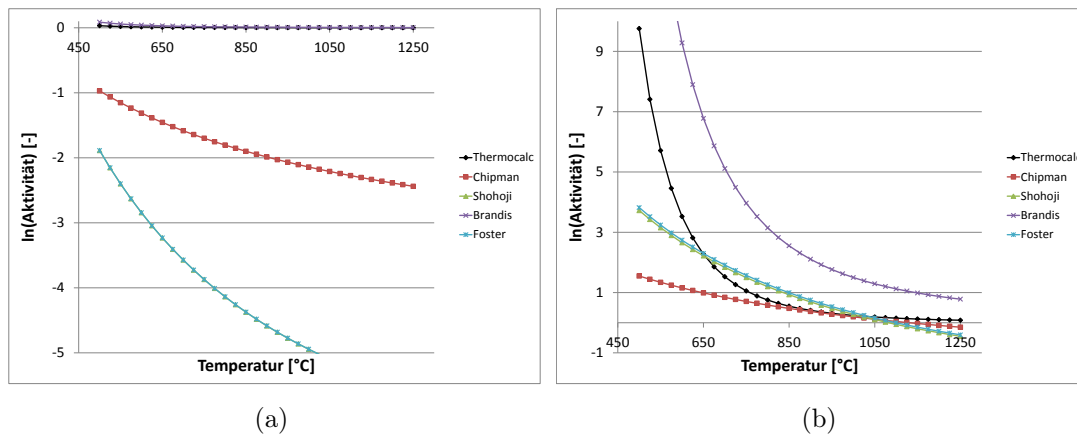
### 7.1 Validierung der thermodynamischen Daten

Da das abgebildete System sehr komplex ist und sich keine verlässlichen Literaturquellen finden ließen, in denen alle wesentlichen Legierungselemente erfasst sind, findet die Validierung auf Basis der Teilsysteme statt. So kann beurteilt werden, ob die berechneten Aktivitäten und Gleichgewichtsdaten plausibel sind. Zur Berechnung der Daten wird ThermoCalc mit der Datenbank "TCFE6" verwendet. Die gewonnenen thermodynamischen Parameter werden anschließend mit Literaturdaten verglichen, die niedrig legierte, oder austenitische Stähle beschreiben. Es wird zunächst die Kohlenstoffaktivität als Prüfparameter herangezogen, da dieser in jedem Stahl vorhanden ist. Zusätzlich wird die ThermoCalc Datenbank "TCFE6" mit der Datenbank für hochmanganhaltige Stähle aus dem RFCS-Projekt verglichen, um mögliche Einflüsse des höheren Mangangehaltes zu erkennen.

### 7.1.1 Untersuchung der Kohlenstoffaktivitäten im System Fe-Mn-C

Die Aktivität des Kohlenstoffes ist bei der Betrachtung der Carbiddbildung von entscheidender Bedeutung. Umso wichtiger ist es deshalb, eine passende Beschreibung dieser Größe zu haben.

Zur Untersuchung der Aktivitäten wurden die mit ThermoCalc berechneten Werte (TC) anhand von Literaturdaten [69–73] validiert. Die mit ThermoCalc bestimmten Aktivitäten beziehen sich auf Graphit als Referenzzustand. Die hohen Aktivitäten kommen dadurch zustande, dass die Ausscheidung von Graphit unterdrückt wird (es liegt ein übersättigter Zustand vor).



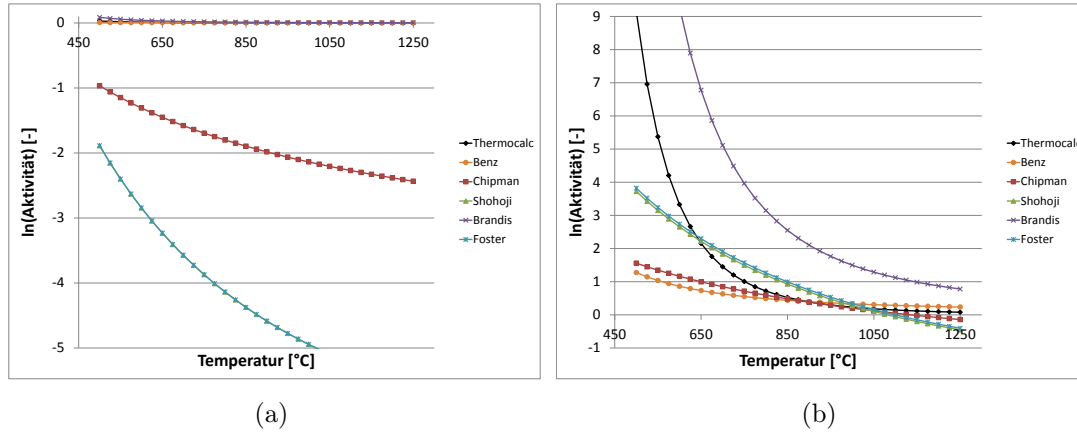
**Abbildung 7.1:** Verläufe der Kohlenstoffaktivitäten in FeXC im Vergleich.  
a) 0,002%C b) 0,2%C

Bei den Vergleichen der manganfreien (**Abbildung 7.1**) Stähle zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung der Aktivitäten nach Brandis mit den ThermoCalc Daten (linkes Bild). Die anderen Aktivitäten weichen deutlich ab. Bei höheren Kohlenstoffgehalten ist die Übereinstimmung oberhalb von etwa 700  $^{\circ}\text{C}$  bei fast allen Literaturquellen gegeben (rechtes Bild). Lediglich die Kurve nach Brandis zeigt höhere Werte an.

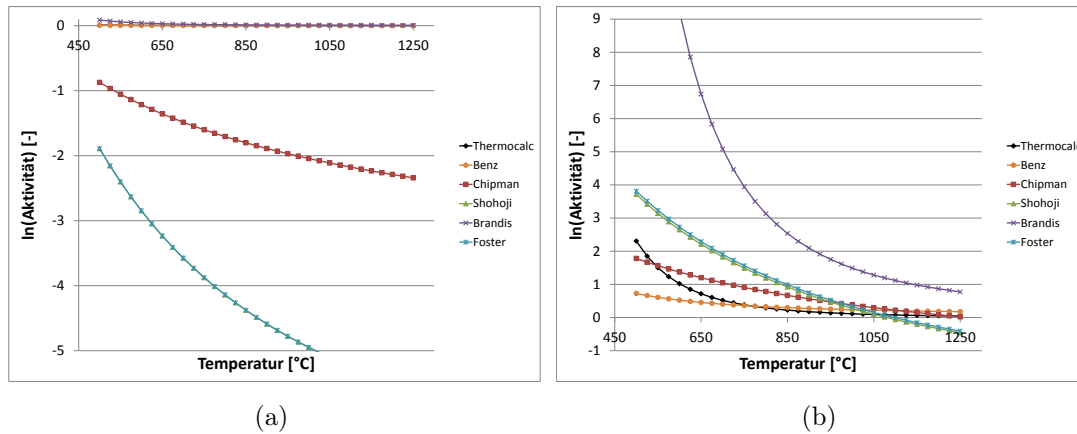
Sowohl die Berechnung der Stähle mit 1% Mangan (**Abbildung 7.2**), als auch die der Stähle mit 20% Mangan (**Abbildung 7.3**) zeigten wieder eine recht gute Übereinstimmung der Aktivitäten mit den Literaturdaten nach Benz und Brandis bei niedrigem Kohlenstoffgehalt (linkes Bild). Die restlichen Kurven weichen stark nach unten ab. Bei höheren Kohlenstoffgehalten ist die Übereinstimmung ab 700  $^{\circ}\text{C}$  gut. Das Löslichkeitsprodukt nach Brandis weicht in diesem Fall nach oben ab.

Die zum Teil deutlichen Abweichungen sind durch die weiteren Legierungselemente in den Testschmelzen zu erklären. Die generellen Verläufe der Aktivitäten stimmen aber überein.

Die Kohlenstoffgehalte, die in den Versuchsschmelzen zu finden sind, sind zum Teil deutlich höher als die hier aufgeführten. Die Aktivitätsverläufe nähern sich vor allem im Temperaturbereich zwischen 850 $^{\circ}\text{C}$  und 1250 $^{\circ}\text{C}$  den ThermoCalc Daten an, sodass für diesen Bereich die ThermoCalc Daten als plausibel betrach-



**Abbildung 7.2:** Verläufe der Kohlenstoffaktivitäten in FeMnXC im Vergleich.  
a) 0,002%C b) 0,02%C



**Abbildung 7.3:** Verläufe der Kohlenstoffaktivitäten in Fe20MnXC im Vergleich.  
a) 0,002%C b) 0,02%C

tet werden können. Mit steigenden Kohlenstoffgehalten deutet sich eine bessere Übereinstimmung der Daten an.

### 7.1.2 Berechnung der chemischen Triebkraft

Das Modell ist in der Lage, diverse Carbide, Nitride und Carbonitride mit den Elementen Niob, Titan und Vanadium zu berücksichtigen. Um dies zu erreichen, wurde die folgende Bildungsreaktion wie in den **Abschnitten 3.2.2** und **3.3.1** definiert aufgestellt:



Hierbei sind  $y_i$  die stöchiometrischen Faktoren der Elemente. Da die Gleichung alle möglichen Carbide, Nitride und Carbonitride der enthaltenen Mikrolegierungselemente inkludiert, kann diese Gleichung auch für die Berechnung der einfacheren Teilreaktionen verwendet werden. Zur Bestimmung der ablaufenden Reaktion werden die Stöchiometriedaten aus ThermoCalc und die Aktivitäten im

Gleichgewicht und im übersättigten Zustand verwendet.

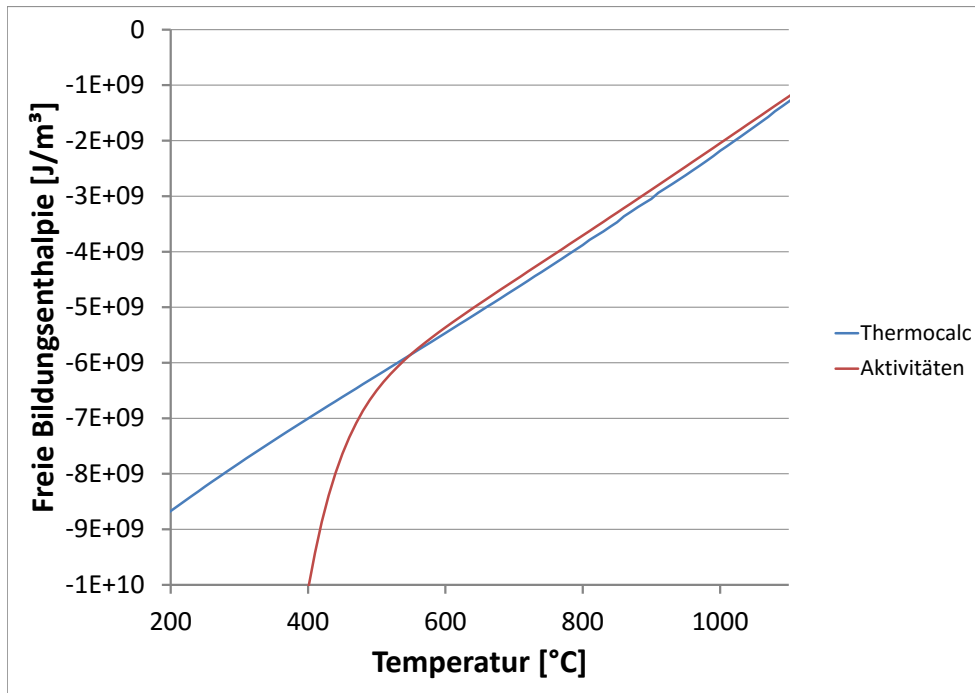
Es ergibt sich so die Freie Bildungsenthalpie im vorliegenden Zustand mit den von ThermoCalc vorgegebenen Stöchiometriedaten.

Mit der Nutzung weiterer Funktionalitäten der ThermoCalc-Schnittstelle ist es auch möglich, direkt die Triebkraft der Ausscheidungsphase zu bestimmen. Hierzu wird die Ausscheidungsphase (i.e. FCC\_A1#2<sup>1</sup>) auf den Status "dormant" gesetzt. Dadurch wird die Phase zwar im Gleichgewicht berechnet, jedoch mit dem Phasenanteil 0, wodurch sowohl die Freie Enthalpie zur Bildung dieser Phase, als auch die Stöchiometrie der Phase bestimmbar werden.

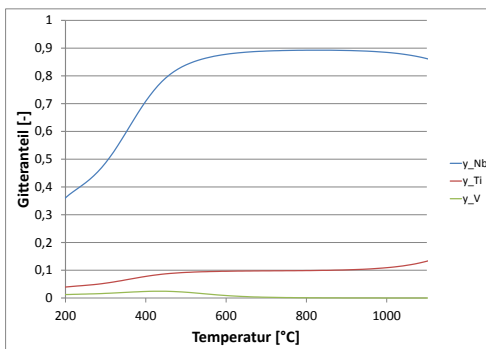
Es sei darauf hingewiesen, dass die Triebkraft für solch eine Reaktion in ThermoCalc nur mit einer Normierung ausgegeben werden kann. In diesem Fall wurde die Normierung auf ein Mol der neuen Phase gewählt. Die in ThermoCalc abgefragte Freie Bildungsenthalpie hat also die Dimension  $[J/mol]$ . Mit der bekannten Stöchiometrie der Ausscheidungen lässt sich nun das molare Volumen der Ausscheidungen berechnen und somit auch die Freie Bildungsenthalpie auf eine volumenbezogene Größe umrechnen. Die so gewonnenen Daten werden im Folgenden mit den aus den Aktivitäten gewonnenen Daten verglichen. Beispielfhaft werden hier die Unterschiede für die Stähle TKSE 13 und TKSE 15 dargestellt. Alle weiteren Stähle aus der **Tabelle 2.1** zeigen die gleichen Tendenzen.

---

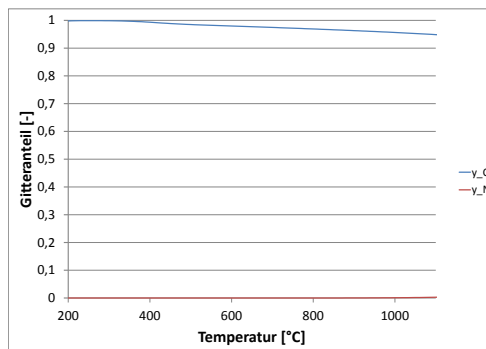
<sup>1</sup>Dies ist die in ThermoCalc übliche Notation für Phasen. In diesem Fall steht es für die zweite kubisch-flächenzentrierte Phase.



(a)

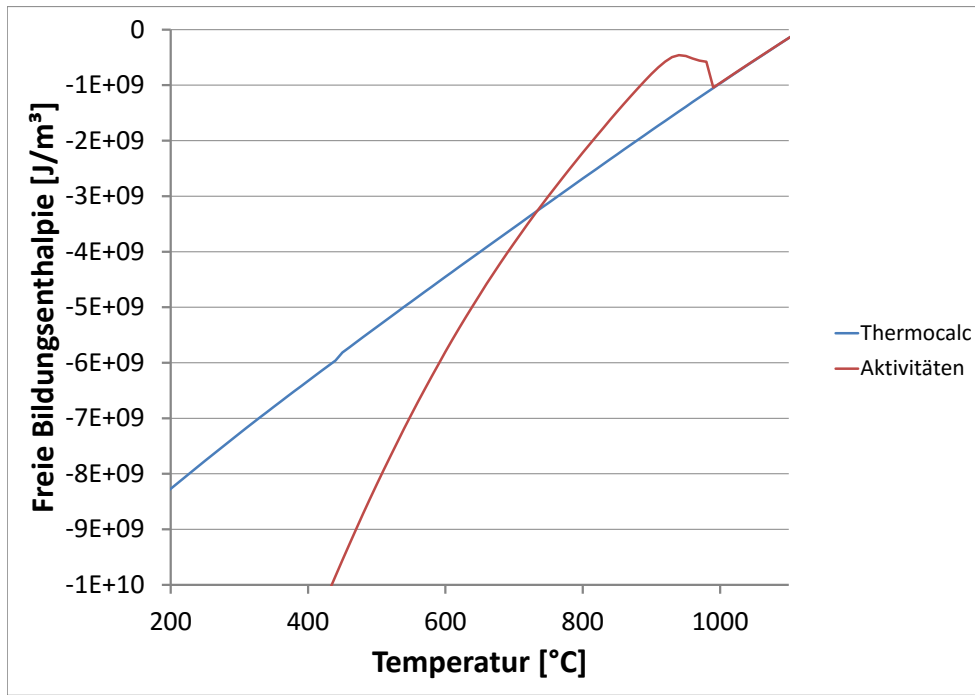


(b)

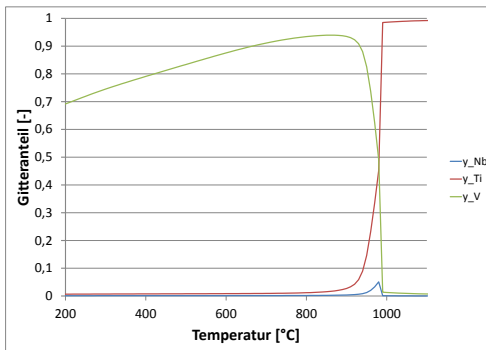


(c)

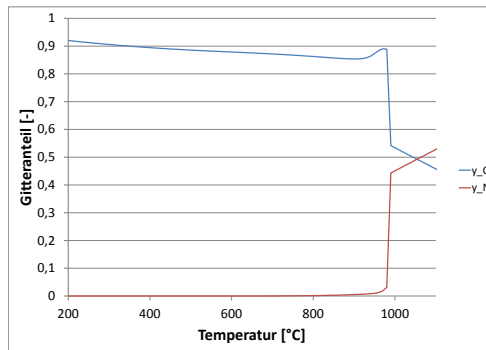
**Abbildung 7.4:** Vergleich der berechneten Freien Bildungsenthalpien der Ausscheidungsphase mit den zugehörigen stöchiometrischen Daten aus ThermoCalc für TKSE 13



(a)



(b)



(c)

**Abbildung 7.5:** Vergleich der berechneten Freien Bildungsenthalpien der Ausscheidungsphase mit den zugehörigen stöchiometrischen Daten aus ThermoCalc für TKSE 15

Es sind hauptsächlich im Bereich niedriger Temperaturen deutliche Unterschiede zwischen der Freien Bildungsenthalpie aus den ThermoCalc Berechnungen und der Rechnung mit Aktivitäten zu finden. Bei den mit Vanadium legierten Varianten treten zusätzliche Abweichungen bei hohen Temperaturen auf. Die Kurven, die direkt aus ThermoCalc stammen, zeigen im untersuchten Bereich keine unplausiblen Knicke oder Sprünge. Aus diesem Grund wird für die gesamten thermodynamischen Berechnungen ThermoCalc verwendet. Im Folgenden werden alle abgefragten und verwendeten Größen aufgelistet:

- freie Bildungsenthalpie der Ausscheidungen  $\left[\frac{J}{mol}\right]$
- Gleichgewichtsgehalte der Ausscheidungsbildner  $[-]$
- Stöchiometrie der Ausscheidungen  $[-]$

## 7.2 Vergleich verschiedener thermodynamischer Datenbanken

Im Rahmen des Projektes wurde eine thermodynamische Datenbank für hochmanganhaltigen Stahl entwickelt. Die aktuellste Version wird an dieser Stelle mit der Standarddatenbank von ThermoCalc (TCFE6) verglichen. Für den Vergleich wird jeweils ein niob- und ein vanadiumlegierter Stahl untersucht. Die Daten stehen exemplarisch für alle im Projekt untersuchten Stähle. Die weiteren niob- und vanadiumlegierten Varianten zeigen ein ähnliches temperaturabhängige Verhalten.

### 7.2.1 Daten der Niobvariante TKSE13

Die Stahlvariante TKSE13 hat einen Kohlenstoffgehalt von 0,6 Gew.-% und einen Niobgehalt von 0,05 Gew.-%.

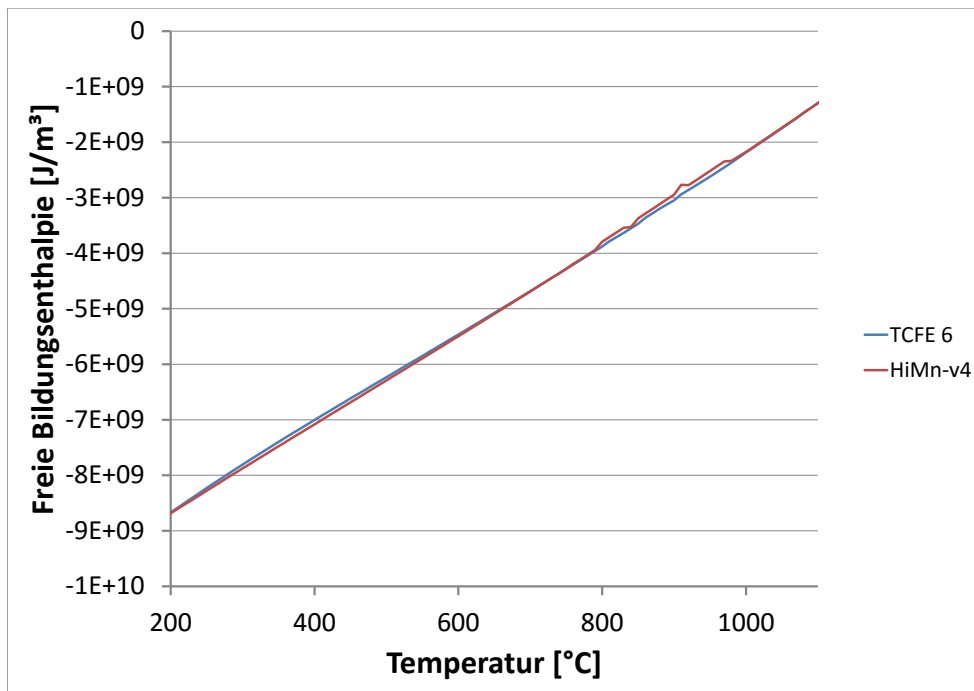


Abbildung 7.6: Vergleich der Freien Bildungsenthalpie der Stahlvariante TKSE13

Der Verlauf der Freien Bildungsenthalpie ist wie in **Abbildung 7.6** zu sehen in beiden Datenbanken fast identisch. Die Datenbank für hochmanganhaltige Stähle zeigt bei höheren Temperaturen leichte numerische Artefakte.



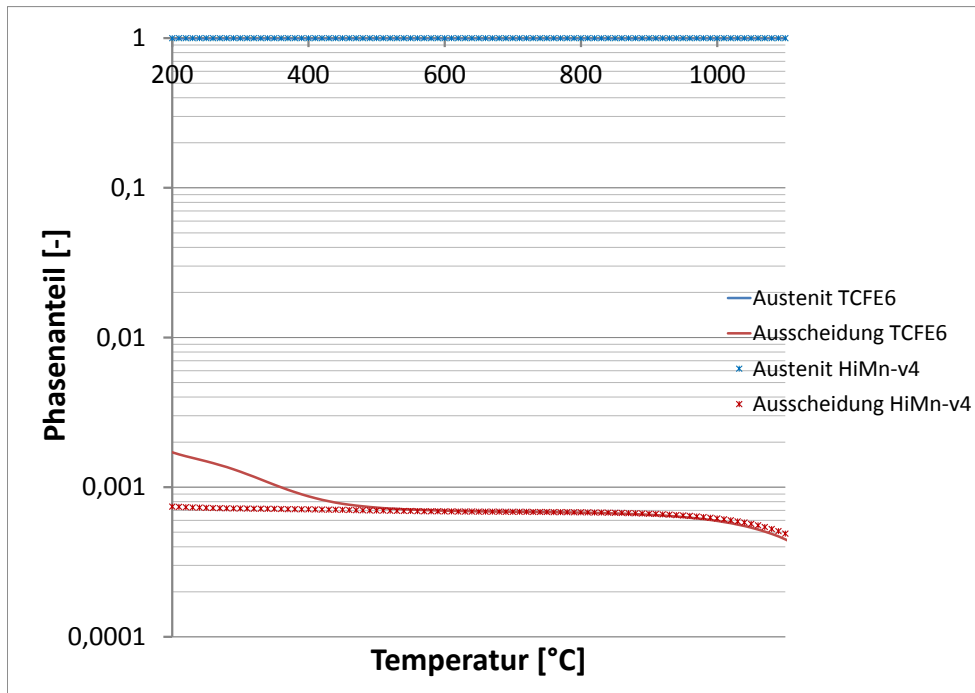


Abbildung 7.7: Vergleich der Phasenanteile der Stahlvariante TKSE13

Die Phasenanteile werden von beiden Datenbanken sehr ähnlich vorhergesagt. Lediglich bei der niedrigsten Temperatur gibt es Abweichungen. Eine Bewertung, welche Datenbank an dieser Stelle genauer ist, kann nicht erfolgen, da der Phasenanteil nicht exakt genug gemessen werden kann.

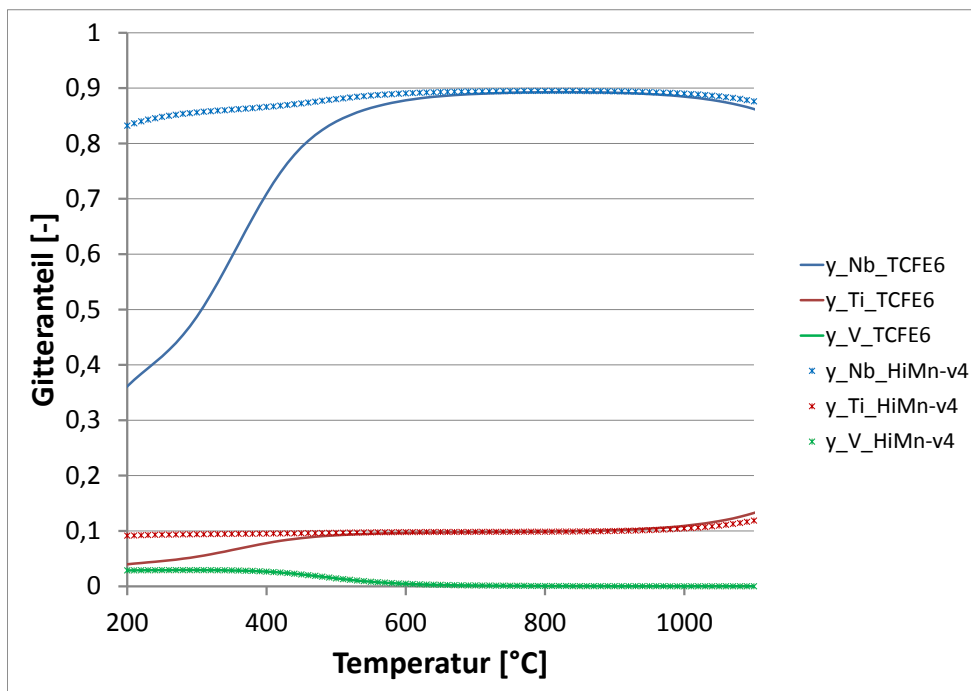
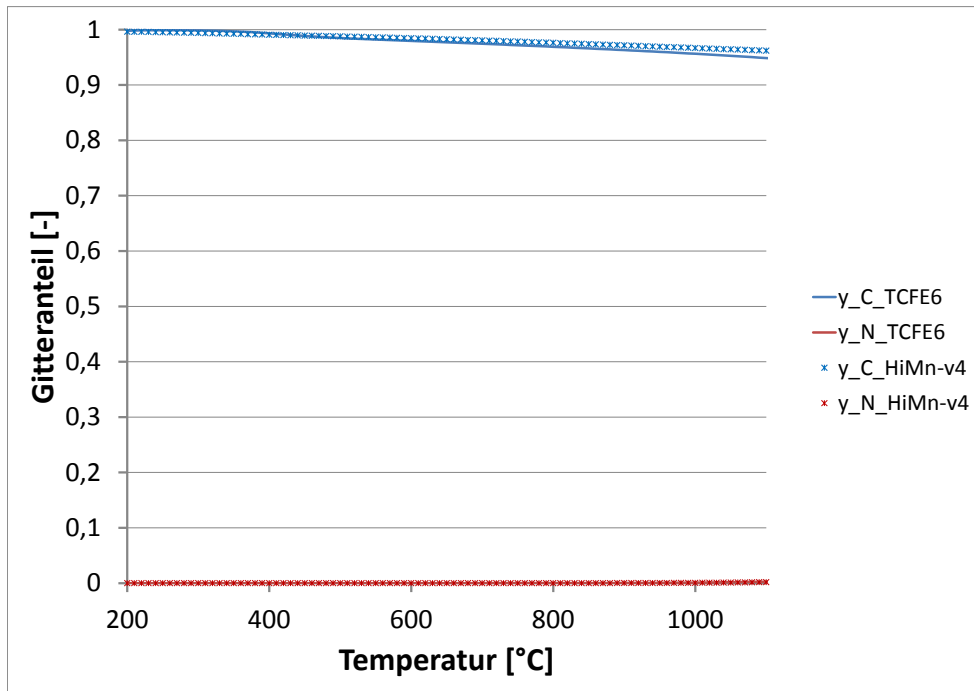


Abbildung 7.8: Vergleich der Stöchiometrie der Stahlvariante TKSE13 (substitutionell)



**Abbildung 7.9:** Vergleich der Stöchiometrie der Stahlvariante TKSE13 (interstitiell)

Bei den **Abbildungen** zur Stöchiometrie der Ausscheidungen **7.8** und **7.9** sind deutliche Unterschiede im Bereich niedriger Temperaturen zu erkennen. Insbesondere bei den substitutionellen Atomen findet TCFE6 geringere Mengen an Nb als die Datenbank für hochmanganhaltige Stähle. Aus den Untersuchungen der Projektpartner aus Glasgow [1] lässt sich schließen, dass die Datenbank für hochmanganhaltige die Stöchiometrie besser abbildet. Die Nb-Varianten haben bei niedrigen Temperaturen ein fast vollständig mit Nb besetztes substitutionelles Gitter in den Ausscheidungen, während die interstitiellen Atome hauptsächlich Kohlenstoff sind.

### 7.2.2 Daten der Vanadiumvariante TKSE15

Die Stahlvariante TKSE15 hat einen Kohlenstoffgehalt von 0,3 Gew.-% und einen Vanadiumgehalt von 0,3 Gew.-%.

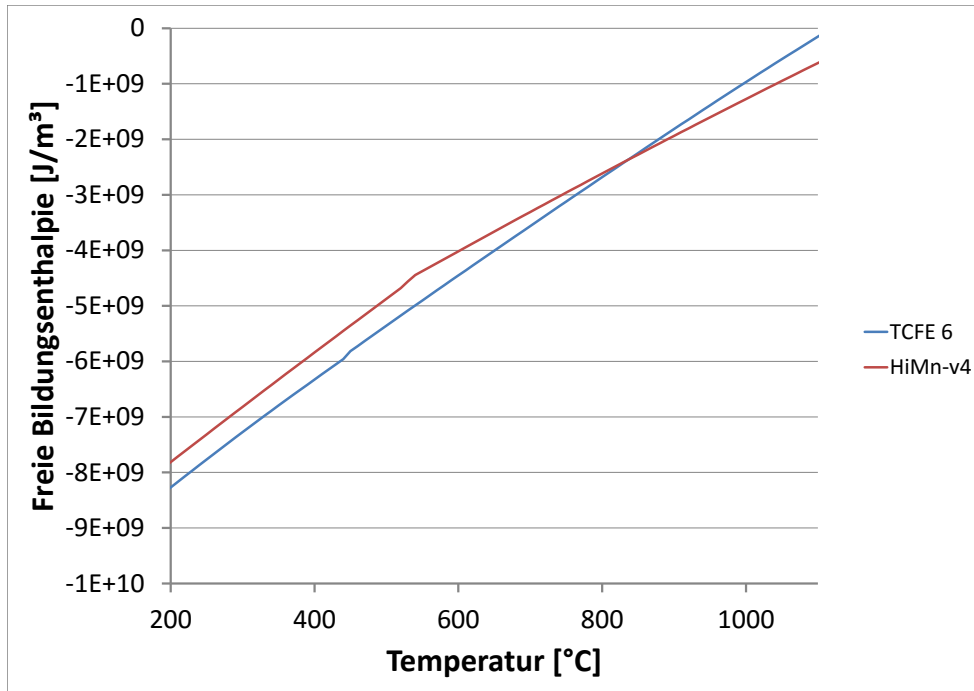


Abbildung 7.10: Vergleich der Freien Bildungsenthalpie der Stahlvariante TKSE15

Die Freie Bildungsenthalpie für die Stahlvariante TKSE15 zeigt fast im gesamten Temperaturbereich Abweichungen. Es ist nicht bestimmbar, welche der beiden Kurven die Freien Bildungsenthalpien besser wiedergibt.

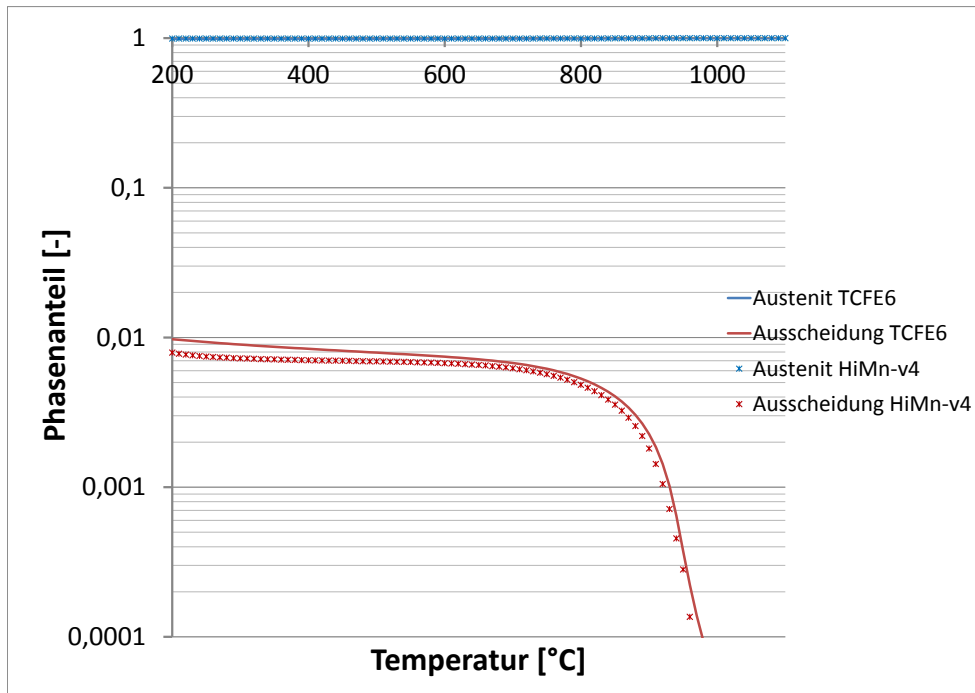


Abbildung 7.11: Vergleich der Phasenanteile der Stahlvariante TKSE15

Die Datenbank für hochmanganhaltige Stähle zeigt etwas geringere Anteile der Ausscheidungsphase (siehe **Abbildung 7.11**).

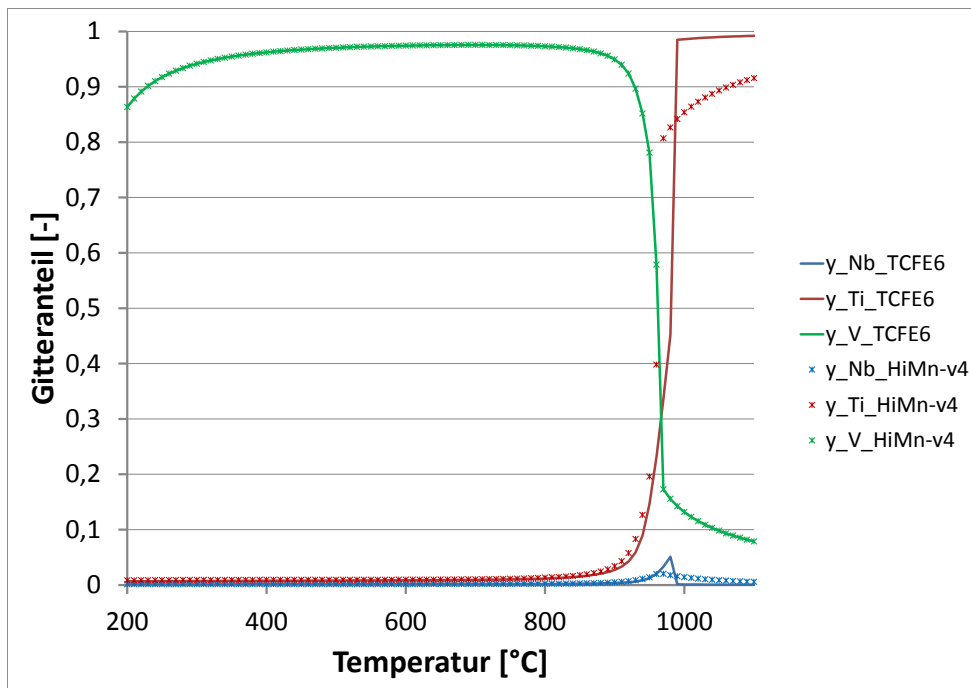
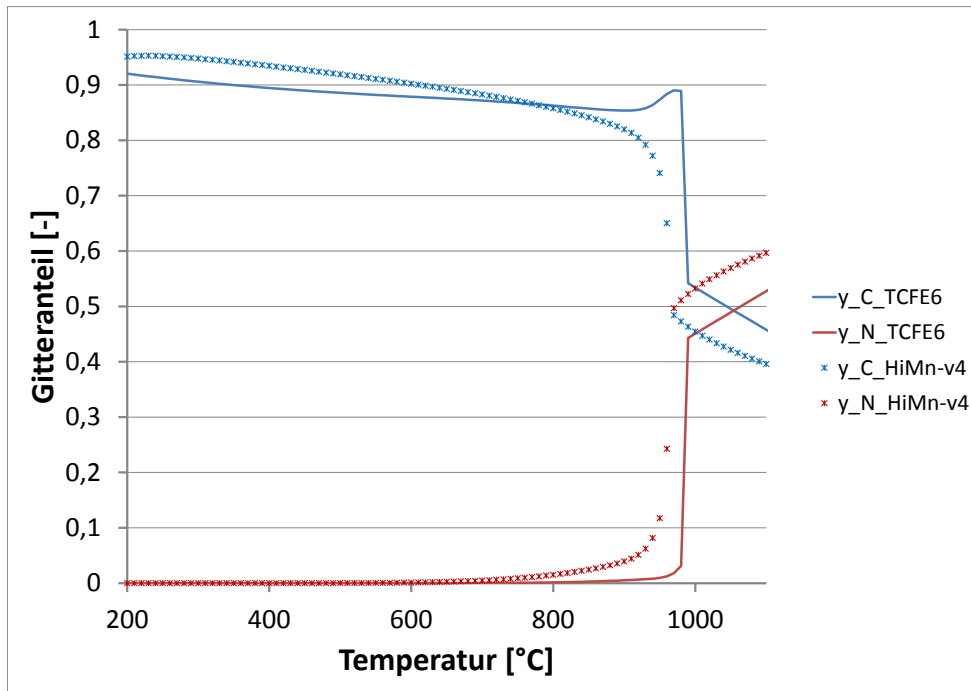


Abbildung 7.12: Vergleich der Stöchiometrie der Stahlvariante TKSE15 (substitutionell)



**Abbildung 7.13:** Vergleich der Stöchiometrie der Stahlvariante TKSE15 (interstitiell)

Die zwei Ausscheidungsphasen zeigen bei der Vanadiumvariante abweichende Zusammensetzungen. Die Kurven der Datenbank für hochmanganhaltige Stähle sind, im Gegensatz zu denen aus der TCFE6 Datenbank, stetig.

Zur Simulation ist die Verwendung der Datenbank für hochmanganhaltige Stähle sinnvoll, da keine numerischen Probleme auftauchen. Ein starkes Schwingen der thermodynamischen Daten würde auch im Modell zur Schwingungen führen, die dann das Ergebnis negativ beeinflussen würden.

Beide Datenbanken weichen in der Stöchiometrie von den Versuchsdaten ab. Der Temperaturbereich, bei dem die Ausscheidungen hauptsächlich Vanadium enthalten, liegt im Versuch etwas höher als von den Datenbanken vorhergesagt. Die Abweichung zwischen der Datenbank und den Versuchsergebnissen liegt bei bis zu 30 K. Eine Korrektur ist im Fall einer konstanten Abweichung möglich, indem die ThermoCalc-Daten bei der Versuchstemperatur abzüglich der Abweichung bestimmt werden (dies gilt jedoch nur für die vanadiumlegierten Varianten).

## 7.3 Aufbau des Ausscheidungsmodells

Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Modell basiert auf dem Modell von Khlopkov [74]. Dabei orientieren sich der generelle Programmaufbau in Matlab, sowie einige empirische Eingangsgrößen an dem früheren Modell. Die wesentlichen Anpassungen, die im Rahmen dieser Arbeit vorgenommen wurden, sind:

- Einbinden einer Schnittstelle zu ThermoCalc
- Neuprogrammierung der Berechnung der Freien Nukleationsenthalpie
- Erweiterung der energetischen Betrachtung bei der Keimbildung
- Neuprogrammierung des Wachstumsmodells als Diffusionsströme
- Neuprogrammierung der Massenbilanzen
- Neuprogrammierung des Entfestigungsmodells
- Kopplung von Entfestigung und Keimbildung
- Anpassung der Variablenstruktur an die neue Programmstruktur
- Erneuerung der Ausgabefunktionen

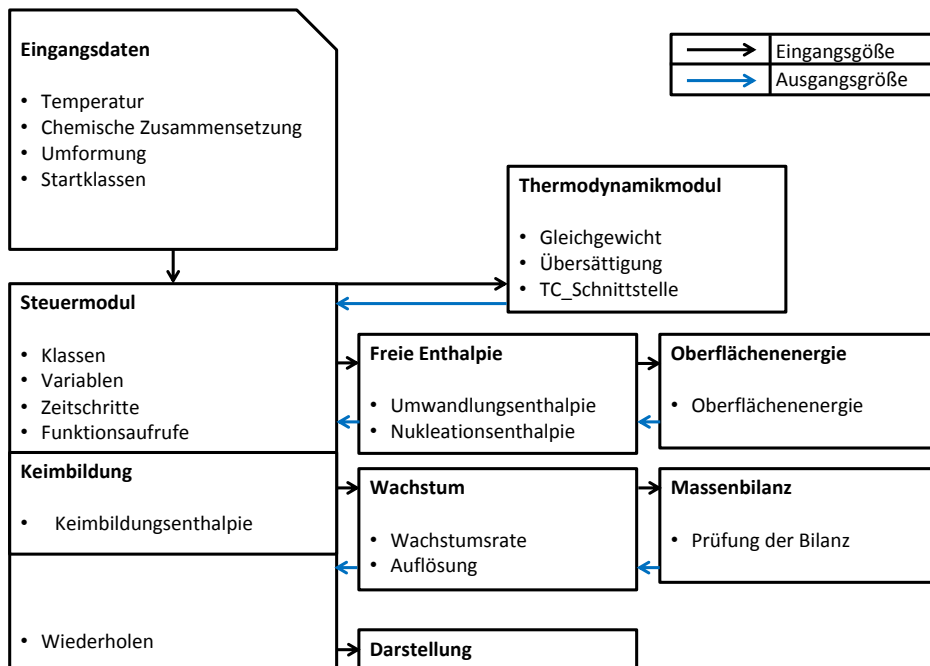


Abbildung 7.14: Aufbau des Ausscheidungsmodells

Abbildung 7.14 zeigt den Aufbau des Modells. Es werden zuerst die Eingangsgrößen an die Programmsteuerung übergeben. Nach der Initialisierung erfolgt der Aufruf der Hauptberechnungsschleife. Dort wird, abhängig von der Änderung der Materialzusammensetzung und der Temperatur, die Schnittstelle zu ThermoCalc genutzt, um den aktuellen Zustand des betrachteten Systems zu berechnen.

Mit den thermodynamischen Größen wird im Modul für die Freien Enthalpien die Freie Nukleationsenthalpie bestimmt. Dazu ist ein untergeordneter Aufruf der Funktion zur Berechnung der Oberflächenenergie notwendig. Diese Funktion nutzt einen Ansatz von Liu [46].

Mit Hilfe der nun bekannten Daten wird die Anzahl neugebildeter Ausscheidungen nach der klassischen Keimbildungstheorie bestimmt. Anschließend findet die Wachstumsberechnung statt. Jede Größenklasse kann individuell wachsen, schrumpfen oder verschwinden. Bei einem Durchmesser der Ausscheidung, der die Größe einer Elementarzelle unterschreitet, verschwindet die betroffene Ausscheidung. Ist die Anzahl der Ausscheidungen in einer Größenklasse Null, so wird die entsprechende Klasse gelöscht. Eine Massenbilanz sichert ab, dass sich keine negativen Elementgehalte einstellen. Nachdem eine vorgegebene Zeit (z.B. die vorgesehene Zeit einer gängigen Wärmebehandlung) abgelaufen ist, werden die Ergebnisse in Grafiken dargestellt.

Eine Sequenz von mehreren Simulationsschritten hintereinander wird durch die Übergabe der kompletten Rechenergebnisse ermöglicht, sodass beispielsweise ein mehrfaches Glühen und Abkühlen simuliert werden kann.

### 7.3.1 Die ThermoCalc-Schnittstelle

Als Quelle für die thermodynamischen Berechnungsdaten dient, wie bereits erläutert, die Berechnungssoftware ThermoCalc. Über eine Schnittstelle werden die entsprechenden Kommandos an ThermoCalc gesendet. Diese werden dort verarbeitet und als Ergebnis liefert ThermoCalc umfassende thermodynamische Daten über das System (siehe auch 7.2). Für das Modell wird bei einer Veränderung der chemischen Zusammensetzung des Systems (der Probe) oder einer Änderung der Temperatur ein Aufruf der ThermoCalc Schnittstelle gestartet. So liegt für jeden Simulationszeitpunkt eine hinreichend genaue Beschreibung des Gleichgewichtszustandes vor.

Damit eine schnelle Berechnung mit ThermoCalc möglich ist, werden nur die Phasen Austenit, Aluminiumnitrid und Karbonitritausscheidung betrachtet. Diese Betrachtung steht auch im Einklang mit den von ThermoCalc vorausgesagten Phasen. Für die Stöchiometrie der Ausscheidungen wird folgende Vereinfachung genutzt; zu jeder Zeit sind beide Subgitter voll besetzt. ThermoCalc zeigt in den Berechnungen eine Besetzung von  $> 99\%$  an, sodass diese Näherung zu keinem großen Rechenfehler führt.

Mit Hilfe der Schnittstelle werden zwei Zustände berechnet: zum einen der Gleichgewichtszustand für die Grundzusammensetzung des fraglichen Stahles bei einer gegebenen Temperatur - zum anderen die Triebkraft zur Ausscheidungsbildung in einem übersättigten Zustand. Dieser übersättigte Zustand ist so definiert, dass die Ausscheidungsphase in ThermoCalc unterdrückt wird und die chemische Triebkraft zur Bildung der unterdrückten Phase bei der momentanen Stahlzusammensetzung berechnet wird.

Nachdem beide Zustände berechnet sind, werden die Freie Bildungsenthalpie, die Stöchiometrie der Ausscheidungsphase und die Gleichgewichtsanteile der Ausscheidungsbildner an das Modell übergeben und stehen für die Simulation zur Verfügung.

### 7.3.2 Berechnung der Freien Nukleationsenthalpie

Wie bereits in **Kapitel 3** erläutert, setzt sich die Freie Nukleationsenthalpie aus mehreren Energiebeiträgen zusammen. Im aktuellen Modell wird die radienabhängige Freie Nukleationsenthalpie aus den Beiträgen der Thermodynamik, Gitterverzerrung [46], Oberflächenenergie [46] und der Energie der Versetzungskerne [75] bestimmt.

$$\Delta G_{KB} = \frac{4}{3}\pi r^3 (\Delta G_{Umwandlung} + \Delta G_\epsilon) + 4\pi r^2 \gamma + \Delta G_{Versetzung}(r) \quad (7.2)$$

Der Energieanteil, der aus den Versetzungen resultiert, berechnet sich nach der folgenden Gleichung:

$$\Delta G_{Versetzung}(r) = - \left( \frac{\mu \cdot b^2 \cdot r \cdot \ln\left(\frac{r}{b}\right)}{2 \cdot \pi \cdot (1 - \nu)} + \frac{\mu \cdot b^2 \cdot r}{5} \right) \quad (7.3)$$

Der kritische Radius ergibt sich näherungsweise zu

$$r_{krit} = - \frac{2 \cdot \gamma}{\Delta G_{Umwandlung} + \Delta G_\epsilon} \quad (7.4)$$

Zur Bildung eines spontan wachsenden Keimes muss der Radius etwas größer sein, als der kritische Radius. Daher wird dem kritischen Radius ein Term hinzuaddiert, der die thermodynamischen Fluktuationen berücksichtigt [12].

$$r_{min} = R_{krit} + 0.5 \cdot \sqrt{\frac{k \cdot T}{\pi \cdot \gamma}} \quad (7.5)$$

Ist der so bestimmte Wert kleiner als die Elementarzelle einer solchen Ausscheidung, wird der Radius so angepasst, dass er der Größe der Elementarzelle entspricht.

### 7.3.3 Nukleationsmodell

Der Keimbildungsprozess wird durch die klassische Keimbildungstheorie abgebildet. Hierzu dient ein abgewandeltes Modell nach Russel [37] und Fujita [76], bei dem die zur Verfügung stehenden Keimstellen durch die bereits gebildeten Ausscheidungen korrigiert werden [77]. Mit den Ergebnissen der energetischen Betrachtung aus dem vorangegangenen **Abschnitt 7.3.2** ergibt sich die stationäre Keimbildungsrate zu

$$J = N_{nuc} \cdot \left( 1 - \frac{N_{prec}}{N_{max}} \right) \cdot Z \cdot \beta^* \cdot \exp \frac{-\Delta G_{KB}}{k \cdot T}. \quad (7.6)$$

In dieser Gleichung steht  $N_{nuc}$  für die Anzahl der zur Verfügung stehenden Keimstellen,  $N_{prec}$  für die Anzahl der bereits existierenden Ausscheidungen,  $N_{max}$  für die maximal möglichen Ausscheidungen (aufgrund der Stahlzusammensetzung) und  $Z$  für den Zeldovich-Faktor. Die atomare Andockrate an die Ausscheidungen  $\beta^*$  und der energetische Term  $\exp \frac{-\Delta G_{KB}}{k \cdot T}$  sind außerdem Teil der Gleichung. Die stärksten Einflussgrößen für die Keimbildungsrate sind die Anzahl der



zur Verfügung stehenden Keimstellen und die energetische Barriere zur Keimbildung. Die maximale Anzahl an Ausscheidungen  $N_{max}$  würde dann erreicht, wenn alle in Lösung befindlichen Ausscheidungsbildner in die Ausscheidungsphase gelangen. Alle so gebildeten Ausscheidungen müssen dann die minimal mögliche Größe haben, die einer Elementarzelle der Ausscheidungsphase.

Die Anzahl der zur Verfügung stehenden Keimstellen kann aus der vorherrschenden Versetzungsdichte bestimmt werden [75].

$$N_{nuc} = 0,5 \cdot \rho^{1,5} \quad (7.7)$$

Die Keime bilden sich mit der von ThermoCalc berechneten Stöchiometrie und sind spontan wachstumsfähig. Für das Ausscheidungsmodell stehen nun alle notwendigen Informationen bereit. Zur Vereinfachung der Variablenverwaltung wird eine einzelne Variable erzeugt, in der die gesamten Informationen als Struktur gespeichert werden kann. Die folgende Tabelle veranschaulicht den Aufbau der Strukturvariable.

| Bezeichnung                   | Beschreibung                            | Dimension                      |
|-------------------------------|---|--------------------------------|
| <i>classes.R</i>              | Radien der Größenklassen                | $[m]$                          |
| <i>classes.N</i>              | Partikeldichten in den Größenklassen    | $\left[\frac{1}{m^3}\right]$   |
| <i>classes.y<sub>Nb</sub></i> | Stöchiometrie der Klassen (Niob)        | $[-]$                          |
| <i>classes.y<sub>Ti</sub></i> | Stöchiometrie der Klassen (Titan)       | $[-]$                          |
| <i>classes.y<sub>V</sub></i>  | Stöchiometrie der Klassen (Vanadium)    | $[-]$                          |
| <i>classes.y<sub>C</sub></i>  | Stöchiometrie der Klassen (Kohlenstoff) | $[-]$                          |
| <i>classes.y<sub>N</sub></i>  | Stöchiometrie der Klassen (Stickstoff)  | $[-]$                          |
| <i>classes.vmol</i>           | Molare Volumina der Klassen             | $\left[\frac{m^3}{mol}\right]$ |

**Tabelle 7.1:** Aufbau und Inhalt der Strukturvariable "classes"

Die Wachstums- oder Auflösungsrate jeder Größenklasse wird separat berechnet. Innerhalb der Berechnungen wird die Matrixschreibweise verwendet, da diese in Matlab die beste Rechenperformance bietet.

### 7.3.4 Wachstums- und Vergrößerungsmodell

Sowohl das Wachstum, als auch die Vergrößerung der Ausscheidungen sind Diffusionsprozesse. Gängige Modelle, wie beispielsweise [78], verwenden die Diffusionsströme um die Zusammensetzungen der Ausscheidungen zu bestimmen und berechnen im Anschluss die Veränderungen der Radien. Im aktuellen Modell wird eine vereinfachte Form der Zener Approximation [52] verwendet, um die Diffusionsströme der einzelnen Ausscheidungsbildner zu berechnen.

$$J_i = \frac{D_i}{r} \cdot \frac{x_i^m - x_{i,eq}^i}{v_{mol,prec}} \quad (7.8)$$

Die Diffusionsgeschwindigkeiten  $D_i$  der Ausscheidungsbildner sind den Veröffentlichungen von Wang [25], Perez [60] und Maugis [12] entnommen. Es handelt sich um Approximationen der Form  $D_i = A \cdot \exp(\frac{B}{RT})$ . Der Radius der Ausscheidungen  $r$ , die globale Zusammensetzung des Stahls  $x_i^m$  und das molare Volumen  $v_{mol,prec}$  sind in dem jeweils vorangegangenen Rechenschritt bestimmt worden. Mit Hilfe des Gibbs-Thompson Effektes wird die Zusammensetzung der Grenzfläche zwischen Matrix und Ausscheidung berechnet.

$$x_{i,eq}^i = x_{i,eq} \cdot \exp\left(\frac{2 \cdot \gamma \cdot v_{mol,prec}}{r \cdot R \cdot T}\right) \quad (7.9)$$

Die Molmenge der Ausscheidungsbildner in den Größenklassen kann über den bekannten Anfangszustand bestimmt werden.

$$n_{i,0} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_0^3 \cdot \frac{y_i}{v_{mol,prec,0}} \quad (7.10)$$

Mit den **Gleichungen 7.8** und **7.9** ergibt sich die Veränderung in den Ausscheidungsbildnern.

$$\Delta n_i = J_i \cdot 4 \cdot \pi \cdot r_0^2 \cdot \Delta t \quad (7.11)$$

Mit den nun bekannten neuen Molmengen an Ausscheidungsbildnern wird die neue Zusammensetzung der Ausscheidung berechnet und der neue Radius kann bestimmt werden.

$$r = \sqrt[3]{\sum \left[ n_i \cdot v_{mol,prec} \cdot \frac{3}{4 \cdot \pi} \right]} \quad (7.12)$$

Diese Berechnungen erfolgen in jedem Zeitschritt, was zu individuell wachsenden oder schrumpfenden Größenklassen führt. Klassen, deren Durchmesser geringer als der minimale mögliche Durchmesser (Größe einer Elementarzelle) sind, lösen sich auf. Das bedeutet, dass ihre Besetzungsdichte auf Null gesetzt wird.

Klassen, die nur geringfügig größer sind, erfahren bereits eine Teilauflösung. Dies geschieht, wenn der Radius der Klasse kleiner als der kritische Radius ist, und der mittlere Radius kleiner oder gleich dem kritischen Radius ist. Die Auflösung erfolgt dann nach der folgenden Gleichung. Dabei wird auf ganze Zahlen gerundet.

$$\Delta N_{Klasse} = N_{Klasse} - N_{Klasse} \cdot e^{-\frac{r_{Elementarzelle}}{r_{Klasse}} \Delta t} \quad (7.13)$$

Effekte, wie die Veränderung der Diffusionsfelder durch benachbarte Ausscheidungen, werden in dem Modell nicht betrachtet, da keine Ortsauflösung vorhanden ist.

Die Anwendung der Massenbilanz stellt sicher, dass keine negativen Elementgehalte auftreten.

### 7.3.5 Massenbilanz

Durch die Keimbildungs- und Wachstumsprozesse verändert sich der Gehalt an Legierungselementen in dem abzubildenden Stahl, weshalb eine Prüfung der Elementgehalte in jedem Zeitschritt notwendig ist. Bei großen Zeitinkrementen kann es dazu kommen, dass das Modell den Gleichgewichtszustand nicht erreicht und negative Elementgehalte produziert. Bei solchen physikalisch falschen Ergebnissen wird das Zeitinkrement verringert und die Berechnung des Zeitschrittes wird mit dem neuen Inkrement wiederholt. Dies geschieht solange, bis sich das Modell wieder dem Gleichgewichtszustand annähert.

Zur Berechnung der neuen Molenbrüche werden zuerst die Molmengen der Ausscheidungsbildner berechnet.

$$n_i = n_{ges} \cdot x_{i,0} - n_{ges} \cdot v_{mol,\gamma} \cdot \sum \left[ \frac{4}{3 \cdot v_{mol,prec}} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot N \cdot y_i \right] \quad (7.14)$$

Die Elemente, die nicht an der Ausscheidungsreaktion beteiligt sind, verändern die Molmenge nicht ( $n_{i,0} = n_{ges} \cdot x_{i,0}$ ). Mit den errechneten neuen Gehalten folgt für die Molenbrüche:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}. \quad (7.15)$$

### 7.3.6 Oberflächenenergie

Die Oberflächenenergie, bzw. Grenzflächenenergie zwischen der Ausscheidungsphase und dem Austenit ist ein kritischer Parameter für die Simulation, da sie alle wesentlichen Aspekte der Ausscheidungsbildung beeinflusst. Mit aktuell verfügbaren Methoden ist eine direkte Messung dieser Größe für Ausscheidungen in einer Stahlmatrix nicht möglich, es existieren jedoch einige Literaturwerte, sowie Modelle, die Werte für die Oberflächenenergie vorhersagen.

Für die in dieser Arbeit untersuchten Stähle werden Literaturwerte zwischen  $0,2 \frac{J}{m^2}$  und  $0,5 \frac{J}{m^2}$  angegeben. Hierbei fehlt die Angabe der Temperaturabhängigkeit der Werte, sowie die Abhängigkeit vom Grad der Kohärenz der Ausscheidung. Aus diesem Grund wird für die Berechnung der Oberflächenenergie ein Modell verwendet, dass diese Abhängigkeiten mit berücksichtigt. Liu [46] veröffentlichte ein Modell zur Darstellung der Oberflächenenergie in Kupfer-Kobalt-Legierungen und TiC in austenitischem Stahl. Die physikalischen Grundlagen sind dabei für alle Metalle gültig.

Die Oberflächenenergie wird aus zwei Beiträgen zusammengesetzt. Zum einen die Bildung der Grenzfläche aufgrund von chemischen Unterschieden in den beiden Phasen und zum anderen der Energiebeitrag aufgrund von verschiedenen Gitterkonstanten und/oder Ausrichtungen.

Der chemische Anteil berechnet sich nach einem sogenannten "nearest neighbor broken bond" Modell [79, 80].

$$\gamma_C = \frac{n_s \cdot z_s \cdot E_{sol}}{N_A \cdot Z_L} \quad (7.16)$$

In **Gleichung 7.16** steht  $n_s$  für die Anzahl von Atomen pro Einheit der Grenzfläche,  $z_s$  für die Anzahl an atomaren Bindungen über die Grenzfläche hinweg und  $Z_L$  für die Koordinationszahl des Gitters. Die Lösungsenergie  $E_{sol}$  wird aus thermodynamischen Daten berechnet und beinhaltet damit die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenenergie.

Der Anteil aus inkompatiblen oder nur teilweise kompatiblen Kristallgittern wird mit Hilfe eines Parameters berechnet, der den Unterschied zwischen beiden Gitterkonstanten und die Schubmoduli der beiden Phasen berücksichtigt [46].

Die Addition beider Terme führt zu einer Funktion, die vom Grad der Kohärenz der Phasen abhängig ist.

$$\gamma(C) = \gamma_C \cdot (1 - 2 \cdot C \cdot \delta) + \gamma_S(C) \quad (7.17)$$

Wird ein Kohärenzfaktor  $C$  eingeführt, der zwischen 1 (inkohärent) und 0 (kohärent) liegen kann, so besitzt diese Funktion ein Minimum bei einem bestimmten Wert zwischen 0 und 1. Dieses Minimum gibt den Grad der Kohärenz für kritische Cluster der Ausscheidungsphase an und ist außerdem ein Maß dafür, wie stark die Matrixphase durch die Bildung einer Ausscheidung verzerrt wird.

Die Größe  $\delta$  ist die Abweichung der beiden Gitterkonstanten voneinander und berechnet sich als  $\delta = (a_{prec} - a_\gamma)/a_\gamma$ .

Der Term  $\gamma_S(C)$  ist der strukturabhängige Teil der Oberflächenenergie und wird wie folgt berechnet:

$$\gamma_S(C) = \frac{\mu_{Oberfl} \cdot a_{Oberfl}}{2 \cdot \pi^2} \cdot \left[ 1 + \frac{2 \cdot \pi \cdot \delta}{1 - \nu} - \sqrt{1 + \left( \frac{2 \cdot \pi \cdot C \cdot \delta}{1 - \nu} \right)^2} \right] \quad (7.18)$$

Aus dem Unterschied der Gitterkonstanten zwischen Metallmatrix und Ausscheidung kann die Verzerrungsenergie abhängig vom Kohärenzgrad bestimmt werden:

$$\Delta G_\epsilon(C) = \frac{2 \cdot \mu_\gamma \cdot \Delta^2 \cdot \alpha(\nu)}{3 \cdot \alpha(\nu) + (1 - \alpha) \cdot \frac{K(\mu_\gamma)}{K(\mu_{prec})}} \quad (7.19)$$

Mit  $\Delta = ((1 - C) \cdot \delta)^3 + 3 \cdot ((1 - C) \cdot \delta)^2 + 3 \cdot ((1 - C) \cdot \delta)$  als die Dilatation durch die Gitterunterschiede zwischen Matrix- und Ausscheidungsphase. Diese Größen werden in eine implizite Funktion von  $C$  eingesetzt, welche dann gelöst wird und den Kohärenzgrad ergibt. Damit können anschließend die gesuchten Variablen bestimmt werden.

$$\frac{\gamma(C)^{\frac{3}{2}}}{\gamma(1)} = 1 + \frac{\Delta G_\epsilon(C)}{\Delta G_{Umwandlung}} \quad (7.20)$$

### 7.3.7 Entfestigungsmodell für hochmanganhaltigen Stahl

Im Rahmen des RFCS-Projektes wurden auch einige Entfestigungsversuche durchgeführt, sodass genügend Daten vorliegen, um auch ein solches Modell zu validieren. Zurob et al. veröffentlichten mehrere Artikel, in denen sie ein detailliertes semi-empirisches Modell vorstellen [75], dass in der weiter ausgearbeiteten Fassung sowohl Rekristallisation, als auch Erholung als Entfestigungseffekte einbezieht, sowie diese Effekte mit der Ausscheidungsbildung koppelt[14]. In diesem Abschnitt wird die aktuellere Fassung erläutert und es wird auf Abwandlungen eingegangen.

Um das Modell an die aktuelle Arbeit anzupassen, wurde es in zwei Teilmodelle zerlegt: ein Teilmodell für die Erholung und ein Zweites für die Rekristallisation. Der generelle Berechnungsablauf ist dann in jedem Zeitschritt: Erholung, Rekristallisation, Ausscheidungsbildung. Da die Teilmodelle durch ihre Ein- und Ausgangsparameter miteinander verbunden sind, ergibt sich durch dieses Vorgehen eine Kopplung.

#### Erholungsmodell

Die Erholung sorgt für einen Abfall der Spannung bei bzw. nach einer Umformung. Dazu muss eine Aktivierungsenergie überschritten werden, die die Bewegung von Versetzungen ermöglicht. Diese Energie liegt in der Größenordnung der Aktivierungsenergie für die Selbstdiffusion von Eisenatomen im Austenit und wurde in [14] mit  $Q_a = 286 \text{ kJ/mol}$  beziffert.

$$\frac{d(\sigma - \sigma_y)}{dt} = \left[ -\frac{64(\sigma - \sigma_y)^2 \nu_d}{9M^3 \alpha_r^2 E} \exp\left(-\frac{Q_a}{kT}\right) \cdot \sinh\left(\frac{(\sigma - \sigma_y)V_a}{kT}\right) \right] \left(1 - \frac{N(t)}{N_c(t)}\right) \quad (7.21)$$

Ist die Anzahl der Ausscheidungen  $N$  größer als die Anzahl an Versetzungsknoten  $N_c$ , so findet keine Erholung statt. Die weiteren Parameter in der Gleichung sind: die Spannung bzw. Fließspannung  $\sigma$  und  $\sigma_y$ , die Debye-Frequenz  $\nu_d$  und das Aktivierungsvolumen  $V_a$ .

#### Rekristallisationsmodell

Das Rekristallisationsmodell basiert auf der ersten Arbeit von Zurob et al. [75]. Die dort gemachten Annahmen führen zu einem Johnson-Mehl-Avrami Ansatz:

$$X_{ext} = N_{rex} \left( \int M(t) \cdot G(t) dt \right)^3 \quad (7.22)$$

In dieser Gleichung steht  $G(t)$  für die Triebkraft der Rekristallisation,  $M(t)$  für die Korngrenzenmobilität und  $N_{rex}$  für die Anzahl an Rekristallisationskeimen. Der rekristallisierte Anteil berechnet sich anschließend zu  $X = 1 - \exp(-X_{ext})$ .

Die Triebkraft der Rekristallisation setzt sich aus den zwei konkurrierenden Termen der Energie der Versetzungen und dem Zener-Druck der Ausscheidungen zusammen.

$$G(t) = \frac{1}{2} \cdot \rho(t) \cdot \mu \cdot b^2 - \frac{3 \cdot \gamma \cdot f_V(t)}{2 \cdot r_{mittel}(t)} \quad (7.23)$$

Die Korngrenzenmobilität wird mit einem Ansatz von Cahn [81] beschrieben. Dabei ist die Korngrenzenmobilität vom Legierungsgehalt abhängig und ist für geringe Triebkräfte:

$$M(t) = \left( \frac{1}{M_{rein}} + \alpha \cdot X_{Nb} \right)^{-1} \quad (7.24)$$

mit

$$\alpha = \frac{\delta_{KG} \cdot N_v \cdot (kT)^2}{E_b \cdot D} \cdot \left( \sinh \left( \frac{E_b}{kT} \right) - \frac{E_b}{kT} \right) \quad (7.25)$$

Hier ist  $M_{rein}$  die intrinsische Korngrenzenmobilität,  $\delta_{KG}$  die Breite der Korngrenze von etwa 1 nm und  $N_v$  die Anzahl Atome pro Volumeneinheit.  $E_b$  ist die Bindungsenergie der Legierungselemente an die Korngrenze und  $D$  die mittlere Diffusionsgeschwindigkeit in der Nähe der Korngrenze. Diese wurde von Zurob et al. [14] nach einem Modell von Maruyama und Smith berechnet. Die intrinsische Korngrenzenmobilität wird nach einem Ansatz von Turnbull bestimmt. Zurob et al. korrigieren diesen Ansatz mit dem Faktor 0,1 um die fehlenden Anhafteffekte in der Gleichung zu kompensieren [14].

$$M_{rein} = \frac{\delta_{KG} \cdot D_{KG} \cdot v_\gamma}{10 \cdot b^2 \cdot R \cdot T} \quad (7.26)$$

| Symbol     | Beschreibung  |
|------------|---|
| $E_b$      | Bindungsenergie zwischen Ausscheidung und Korngrenze ( $25kJ/mol$ ) |
| $V_a$      | Aktivierungsvolumen für den Erholungsprozess ( $45 \cdot b^3$ )     |
| $\alpha_r$ | Konstante (0,15)  |
| $M$        | Taylor-Faktor für kubisch-flächenzentrierte Metalle (3,1)           |

**Tabelle 7.2:** Verwendete Parameter aus [14]

### 7.3.8 Hilfsgrößen für die Ausscheidungssimulation

Zur Modellierung der Ausscheidungsbildung in hochmanganhaltigem Stahl sind noch eine Reihe von weiteren Größen notwendig, die entweder als Näherungsformel oder Näherungswerte aus der Literatur entnommen sind. **Tabelle 7.3** gibt einen Überblick, über die verwendenden Größen.

| Symbol       | Beschreibung                               | Quelle   |
|--------------|--|----------|
| $R_{core}$   | Radius eines Versetzungskerns (Wert)       | [74]     |
| $a_{prec,i}$ | Gitterkonstanten der Ausscheidungen (Wert) | [42]     |
| $a_\gamma$   | Gitterkonstante des Austenits (Formel)     | [77]     |
| $\rho$       | Versetzungsdichte (Formel)                 | [82]     |
| $\mu_\gamma$ | Schubmodul des Austenits (Formel)          | [46]     |
| $\mu_{prec}$ | Schubmodul der Ausscheidung (Formel)       | [46]     |
| $\gamma$     | Oberflächenenergie (Submodell 7.3.6)       | [46, 80] |
| $D_i$        | Diffusionskonstante von i (Formel)         | [25, 60] |
| $D_p$        | Schlauchdiffusion (Formel)                 | [25]     |

**Tabelle 7.3:** Verwendete Hilfsgrößen und Hilfsmodelle



# 8 Validierung der Simulationsdaten

In diesem Kapitel werden die Simulationsdaten, basierend auf der Datenbank für hochmanganhaltige Stähle, mit den Versuchsdaten verglichen. So können Rückschlüsse auf die Qualität des Computermodells gezogen werden. Zusätzlich werden mögliche Modellverbesserungen diskutiert.

## 8.1 Vergleich der Daten aus TEM-Untersuchungen mit der Simulation

### 8.1.1 Zeit-Temperaturverhalten der Versuchsmaterialien

Um das Zeit-Temperaturverhalten der Versuchsmaterialien zu charakterisieren, wurde der Doppelschlagversuch (siehe **Abbildung 5.1 a**) am Dilatometer durchgeführt. Die umgeformten Proben wurden anschließend für TEM-Untersuchungen präpariert. Die so entstandenen Ergebnisse sind in **Abschnitt 6.3.2** dargestellt und werden hier mit den Simulationsdaten verglichen.

Im Folgenden sind jeweils die verschiedenen Stahlvarianten bei den angegebenen Temperaturen behandelt worden. Auf der Abszisse ist die Haltezeit aufgetragen, auf der primären Ordinate der mittlere Teilchendurchmesser (in blau) und auf der sekundären Ordinate die Flächendichte der Ausscheidungen (in rot).

Insgesamt zeigt sich, dass die Entwicklung der mittleren Teilchengröße mit dem Modell recht gut abgebildet wird. Bei den vanadiumlegierten Varianten zeigen sich größere Abweichungen. Dies liegt vor allem an der Tatsache, dass die Werkstoffdatenbank zu ungenau ist, um das Verhalten dieser Stähle zu beschreiben. Die Temperatur, bei der die Ausscheidungen gebildet werden, liegt in der Datenbank im Vergleich zu den Versuchen zu niedrig. Die Abweichung beträgt bei den vanadiumlegierten Varianten etwa 30 K. Zusätzlich werden bei den Vanadiumvarianten zuerst Titanitride gebildet und erst bei tieferen Temperaturen Vanadiumcarbide. Diese zweite Ausscheidungsstufe macht diese Werkstoffe im Hinblick auf die numerische Stabilität anspruchsvoller. Hinzu kommt, dass mit der wechselnden Ausscheidungszusammensetzung die effektiven Diffusionsgeschwindigkeiten stark variieren. Zusätzlich führen Inhomogenitäten im Versuchsmaterial dazu, dass die TEM-Untersuchung ungenauer wird, je kleiner der Werkstoffausschnitt ist, der charakterisiert wird.

Die Ausscheidungsflächendichte wird im Versuch über einige wenige Bildausschnitte bestimmt, während in der Simulation aus einem Volumenanteil auf die Flächendichte umgerechnet wird. Bei der Umrechnung wird von einer gleichmäßigen Verteilung der Ausscheidungen ausgegangen, während im Versuch für die Präparation der Proben der Kernbereich herauspräpariert wird, in dem die größte

Anzahl an potentiellen Keimstellen vorhanden ist. Bei den Nb legierten Varianten ist dennoch in den meisten Fällen eine akzeptable Abweichung eingehalten. Lediglich die vanadiumlegierten Stähle zeigen größere Abweichungen, die aber auf die genannten Gründe zurückzuführen sind.

### TKSE 6 - Nb

Diese Variante ist zu Validierungszwecken nicht optimal geeignet, da der Startzustand des Materials unbekannt ist. Die Auflösungstemperatur von 1250 °C genügt nicht, alle betrachteten Ausscheidungen aufzulösen. Daraus folgt, dass nach der Glühbehandlung nicht von einem ausscheidungsfreien Material ausgegangen werden kann. Der Simulationszyklus wurde daraufhin so angepasst, dass ein vorausgehender Schritt eingeführt wurde, bei dem der unverformte Werkstoff von 1250 °C langsam auf 300 °C abkühlt und danach schnell auf 1250 °C aufgeheizt wird, um dann die Auflösungsbehandlung zu erfahren. So wird simuliert, dass der Werkstoff nach der Erstarrung an der Luft abkühlt, bevor er dem Dilatometerzyklus zugeführt wird.

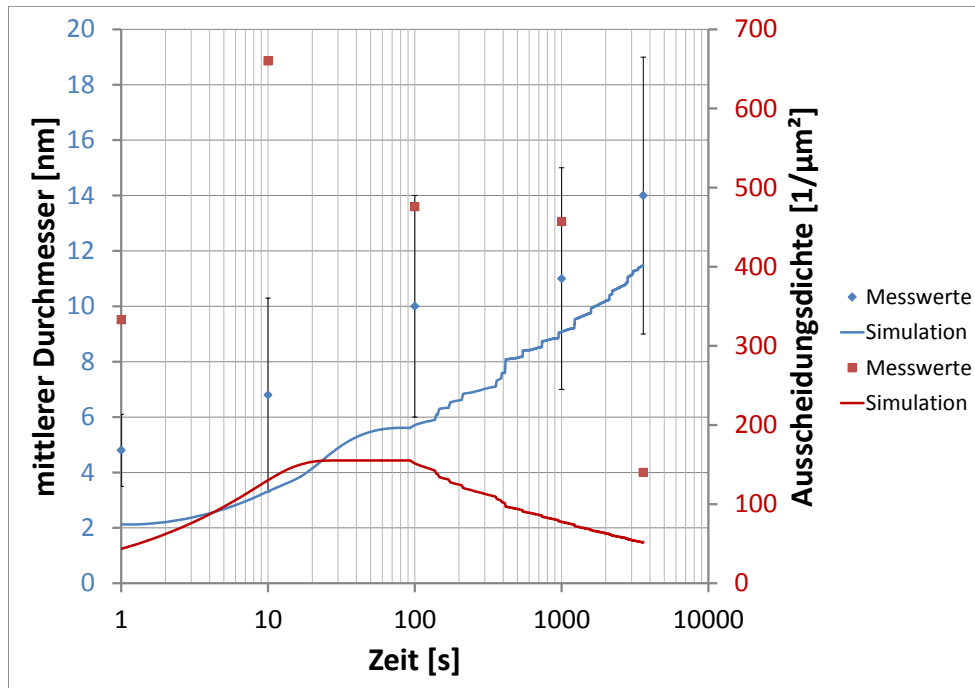


Abbildung 8.1: TKSE 6: Ausscheidungsentwicklung bei 950 °C

Abbildung 8.1 zeigt, dass der simulierte Durchmesser zu Anfang nur etwa halb so groß ist, wie der gemessene Durchmesser. Zum Ende der Simulation gleichen sich die Durchmesser immer mehr an. Die Ausscheidungsflächendichte ist im Versuch durchgehend höher als in der Simulation. Dies liegt an den im **Abschnitt 8.1.1** genannten Gründen.

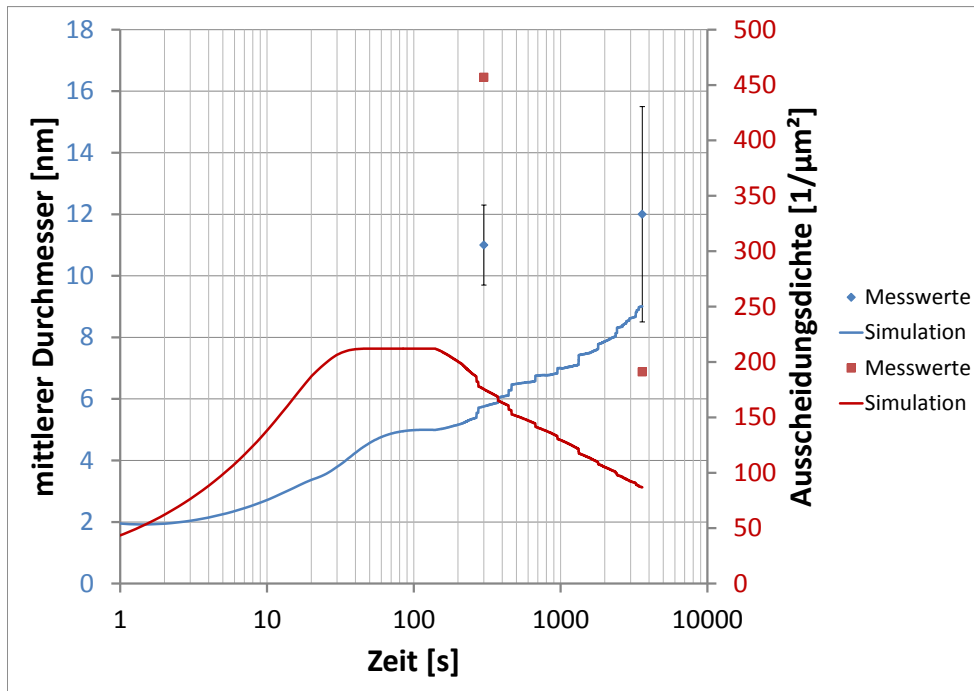
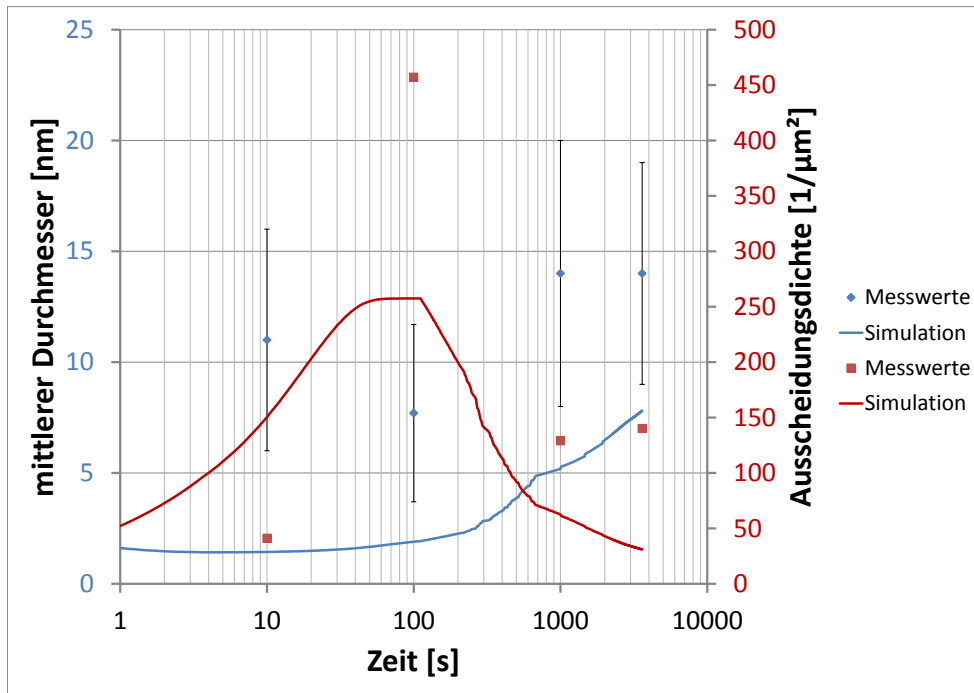


Abbildung 8.2: TKSE 6: Ausscheidungsentwicklung bei 900 °C

Der Vergleich bei 900 °C zeigt ein ähnliches Bild wie der Ablauf bei der höheren Temperatur. Um für diese Variante ein gutes Ergebnis zu erzielen, wäre eine genaue Kenntnis der Werkstoffgeschichte (Temperatur und Umformung) notwendig, die dann auch komplett in der Simulation abgebildet werden müsste.

### TKSE 8 - V

TKSE 8 wurde bereits von Mieszczyk [8] untersucht. Die TEM-Proben wiesen jedoch Inhomogenitäten auf. Außerdem liegt die Grenze der Stabilität von Vanadiumausscheidungen im Bereich von 980 °C, was zu Problemen bei der Simulation führt.



**Abbildung 8.3:** TKSE 8: Ausscheidungsentwicklung bei 950 °C

Bei 950 °C befindet sich das Material nah an der vorausgesagten Löslichkeitsgrenze von Vanadiumcarbid. ThermoCalc sagt für diese Temperatur die Bildung von  $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$  Ausscheidungen voraus. Diese haben eine hohe Freie Bildungsenthalpie, was zu einer Überschätzung der Ausscheidungsflächendichte in den ersten 10 Sekunden der Simulation führt (**Abbildung 8.3**). Der mittlere Durchmesser der Simulation ist dadurch wesentlich kleiner als der gemessene Wert. Zum Ende der Simulation nimmt die Flächendichte rapide ab und liegt unterhalb der Messwerte. Der mittlere Durchmesser nähert sich dabei gleichzeitig den Messwerten an.

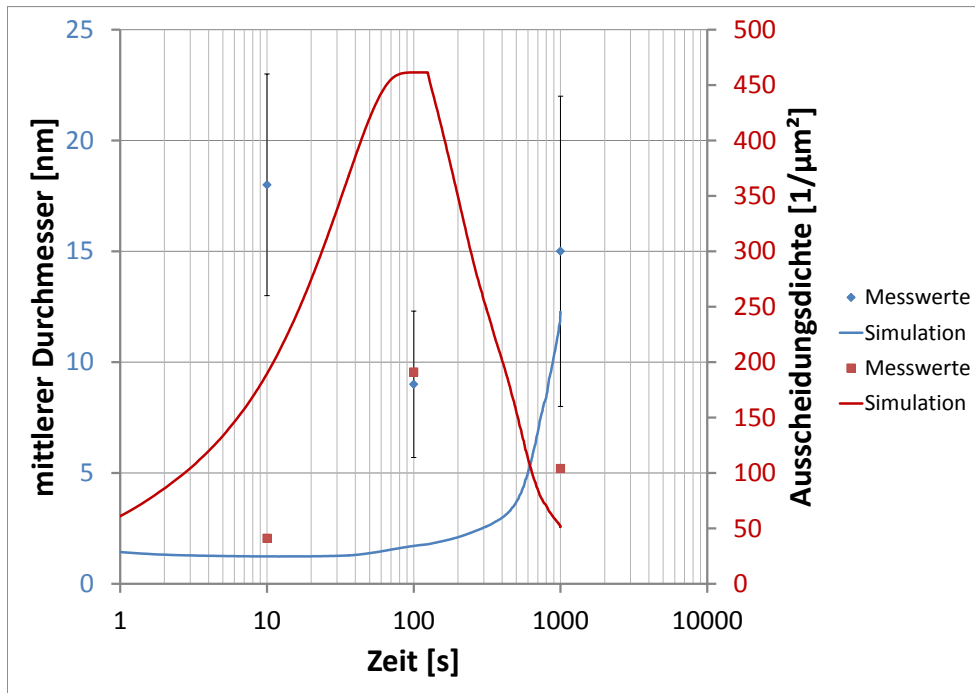


Abbildung 8.4: TKSE 8: Ausscheidungsentwicklung bei 900 °C

Im Bereich um 900 °C ergibt sich ein ähnliches Bild. Auch hier wird die zwei-stufige Ausscheidungsbildung deutlich sichtbar. Anfangs ist eine zu hohe Anzahl Ausscheidungen vorhanden. Ab 100 Sekunden Haltezeit beginnt ein schnelles Wachstum der Ausscheidungen.

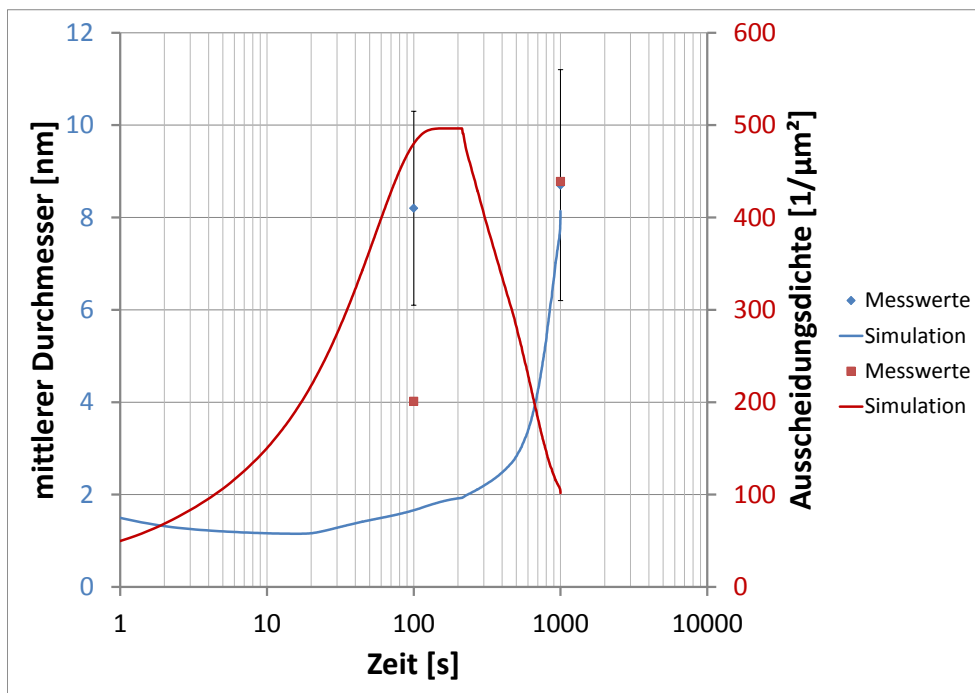


Abbildung 8.5: TKSE 8: Ausscheidungsentwicklung bei 850 °C

Auch bei 850 °C entspricht der Verlauf den vorherigen Bildern.

## TKSE 13 - Nb

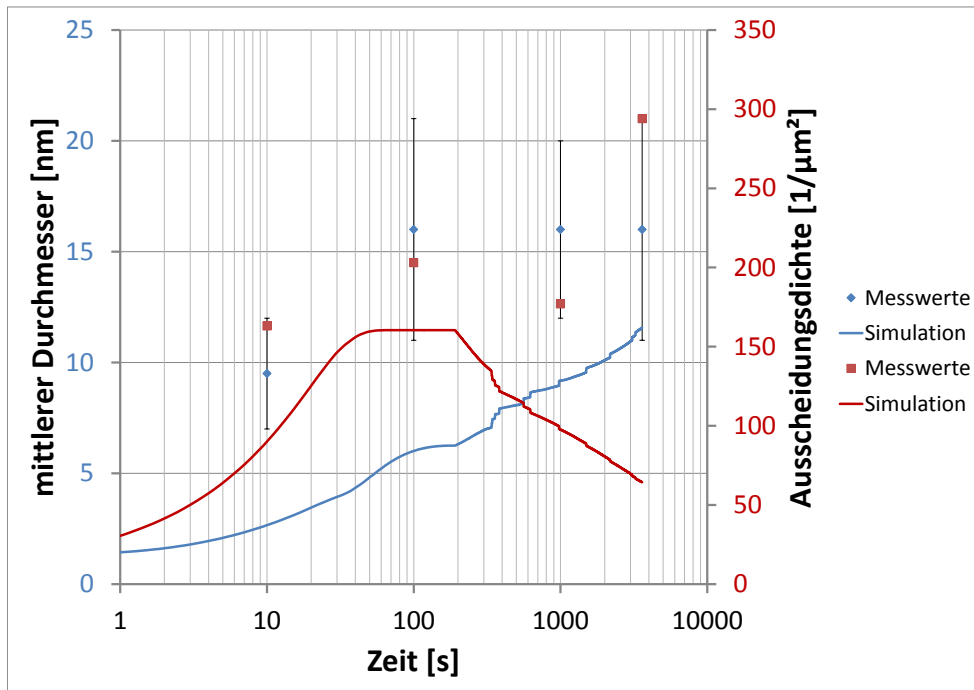


Abbildung 8.6: TKSE 13: Ausscheidungsentwicklung bei 950 °C

Die Simulation zeigt bei diesem Werkstoff ein verzögertes Teilchenwachstum im Vergleich zu dem Experiment. Erst bei längeren Haltezeiten ist der mittlere Durchmesser innerhalb des Toleranzbereichs. Dies kann daran liegen, dass die kleineren Ausscheidungen im TEM nicht sicher erkannt werden. Die Ausscheidungsflächendichte liegt bis auf einen erhöhten Messwert bei 3600 s in einem akzeptablen Bereich im Vergleich zu der Messung. Diese ist zwar im gesamten Verlauf höher als der simulierte Wert, jedoch weicht sie nicht besonders stark ab.

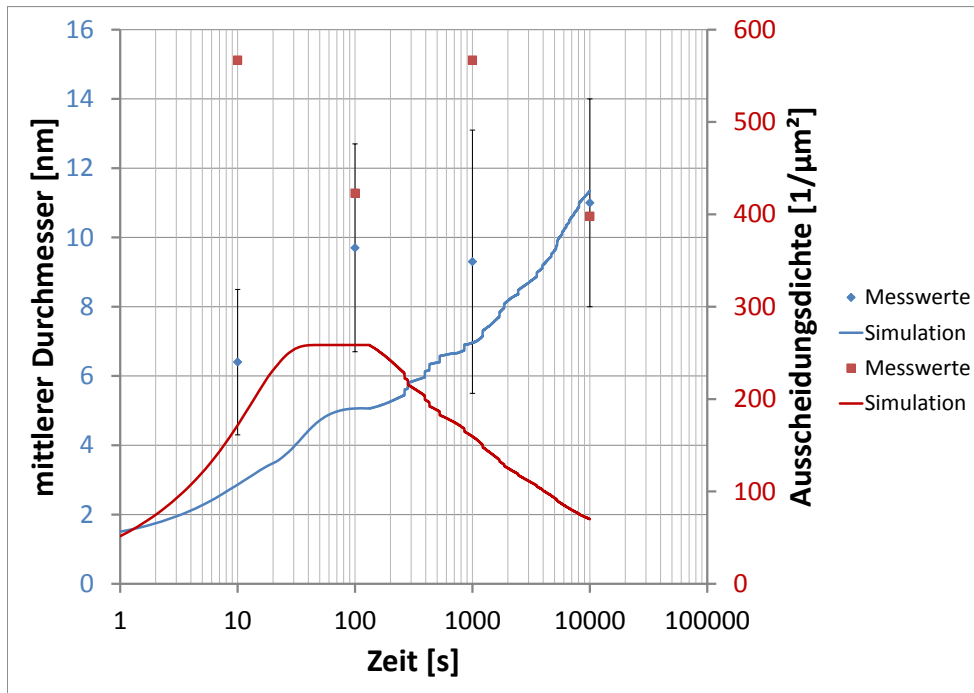


Abbildung 8.7: TKSE 13: Ausscheidungsentwicklung bei 900 °C

In **Abbildung 8.7** ist erkennbar, dass der mittlere Teilchendurchmesser gegen Ende der Simulation recht genau mit dem Messwert übereinstimmt. Die simulierte Teilchendichte liegt weit unterhalb der Messwerte.

#### TKSE14 - Nb

Die Abbildungen **8.8** und **8.9** zeigen jeweils eine gute Abbildung des mittleren Durchmessers und der Ausscheidungsflächendichte. Die Zahl der Ausscheidungen ist zum Start der Simulation sehr hoch im Vergleich zu den Messwerten. Bei der Betrachtung des mittleren Durchmessers kann angenommen werden, dass dies vermutlich daran liegt, dass die kleinen Ausscheidungen im TEM nicht entdeckt wurden. Im Bereich der längeren Haltezeiten gleichen sich Messwerte und Simulationsdaten an.

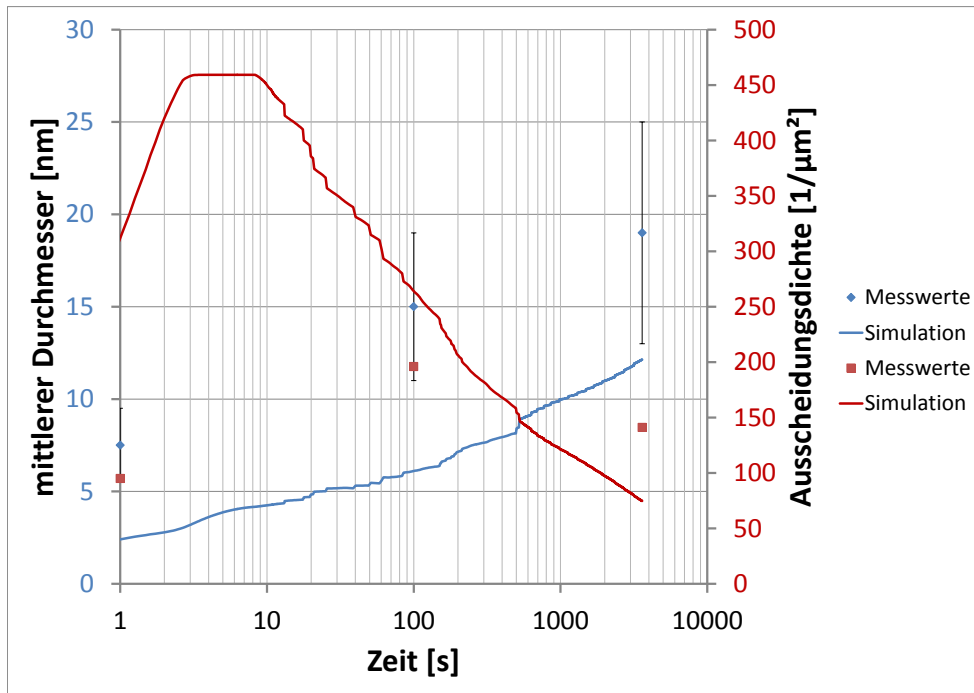


Abbildung 8.8: TKSE 14: Ausscheidungsentwicklung bei 950 °C

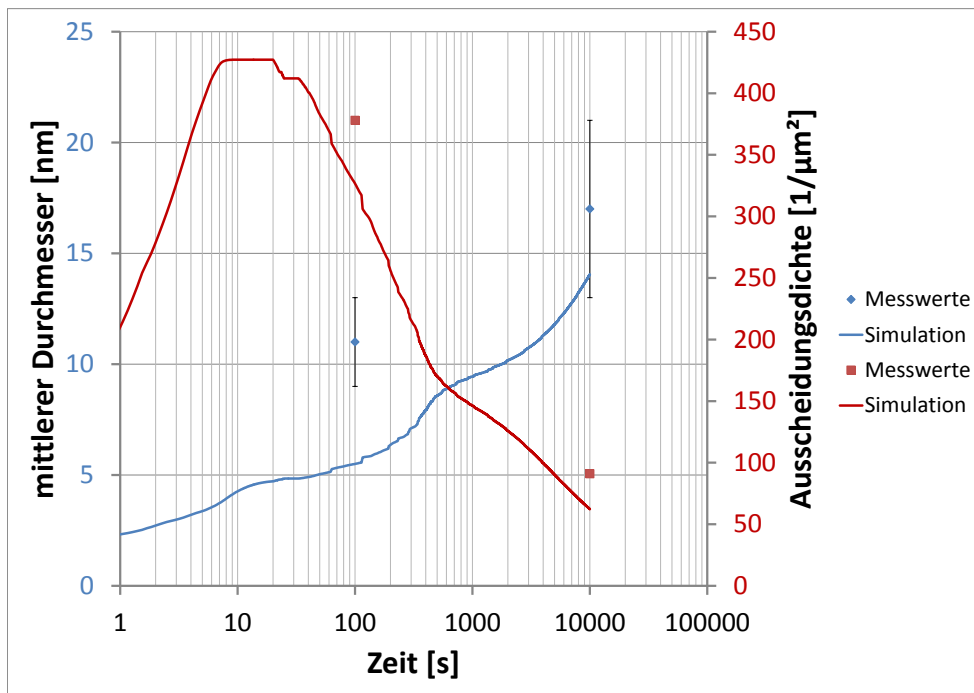


Abbildung 8.9: TKSE 14: Ausscheidungsentwicklung bei 900 °C

### TKSE 15 - V

Ähnlich dem Verhalten von TKSE 8, ist bei dieser vanadiumlegierten Variante auch eine zweistufige Ausscheidungsbildung zu sehen. Bei kurzen Haltezeiten zeigt die Simulation einen sehr großen ausgeschiedenen Volumenanteil in Verbindung mit einem kleinen mittleren Durchmesser (etwa 1 nm). Nach ungefähr 100



Sekunden setzt sowohl bei 900 °C als auch bei 850 °C ein rapides Wachstum der Ausscheidungen ein. Zum Ende ist dann der simulierte Durchmesser größer als der Messwert.

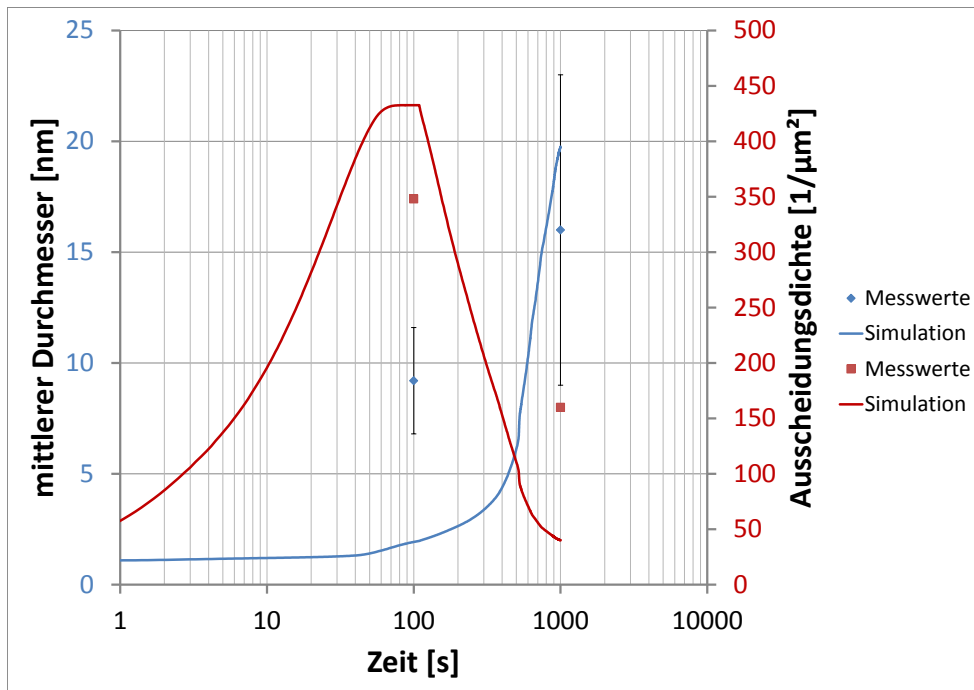


Abbildung 8.10: TKSE 15 bei 900 °C

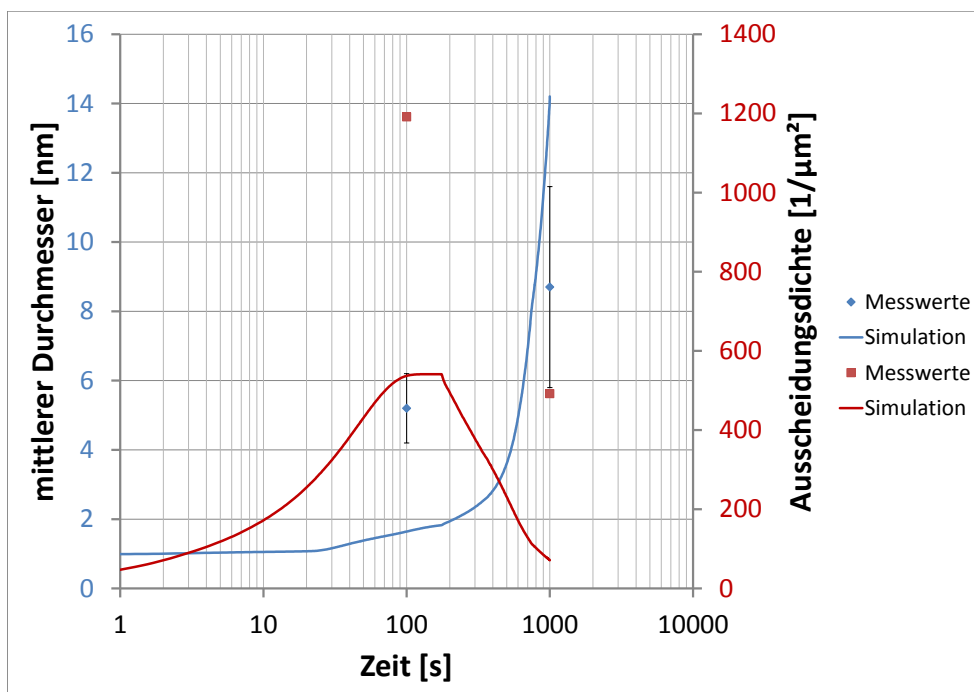


Abbildung 8.11: TKSE 15 bei 850 °C

## TKSE 16 - V

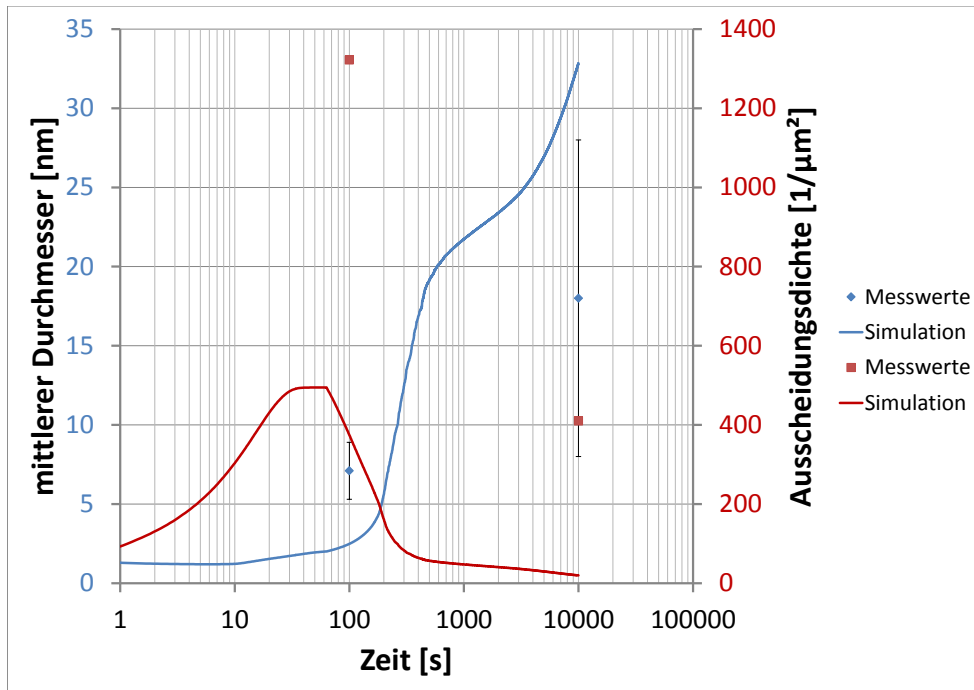


Abbildung 8.12: TKSE 16 bei 900 °C

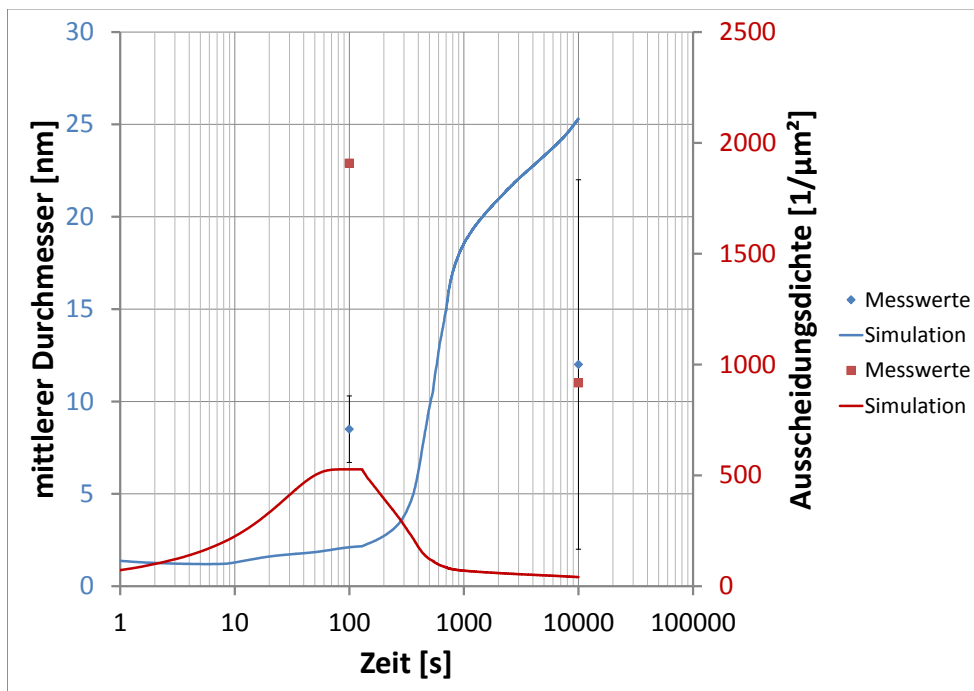


Abbildung 8.13: TKSE 16 bei 850 °C

TKSE 16 ist stark an Vanadium übersättigt, aus diesem Grund ist ein schnelles Wachstum der Ausscheidungen zu beobachten. In der Simulation wird das Teilchenwachstum überschätzt, was zu einer zu geringen Teilchendichte in Verbindung mit einem zu großen Durchmesser führt.

### 8.1.2 Größenverteilung der Ausscheidungen im Versuch und in der Simulation

Die Abbildung der Größenverteilung ist schwieriger als beispielsweise die korrekte Berechnung des mittleren Durchmessers. Dies liegt hauptsächlich daran, dass in dem Versuchsmaterial kein homogener Zustand vorliegt. Die Versetzungsdichte, die Chemie und auch innere Spannungen sind über die Probe nicht gleichmäßig verteilt. Im Gegensatz dazu wird im Modell eine homogene Probe angenommen, sodass sämtliche Effekte, die durch Inhomogenitäten verursacht werden, nicht berücksichtigt werden.

Auch die Überlappung der Diffusionsfelder benachbarter Ausscheidungen können nicht berücksichtigt werden, da hierzu orts aufgelöste Informationen über die Ausscheidungen vorliegen müssten.

Die Form der Verteilung stimmt zwischen Versuch und Simulation zumeist überein. Das Maximum der Verteilung wird gut getroffen, was sich auch aus den guten Werten für den mittleren Durchmesser ableiten lässt. Bei den Vanadiumvarianten zeigt sich häufig eine Verteilung mit zwei Spitzen. Dies resultiert aus der zweistufigen Ausscheidungsbildung, die durch die thermodynamischen Daten vorgegeben wird. Dadurch liegt das Verteilungsmaximum im Versuch häufig zwischen den beiden Spitzen, die von der Simulation vorhergesagt werden.

Die folgenden Grafiken zeigen jeweils Momentaufnahmen der Simulation, die mit der entsprechenden Haltezeit im Doppelschlagversuch verglichen werden. Als Beispiele werden die Materialien TKSE 13 und 16 dargestellt, die weiteren Versuchsmaterialien sind im Anhang A.2 dargestellt.

Es ist ersichtlich, dass häufig kleinere Größenklassen in der Simulation stärker besetzt sind, als im Versuch. Dies lässt sich durch die Auflösungsgrenze des TEM erklären. Ausscheidungen mit einem Durchmesser kleiner als 3 nm können nicht sicher erkannt werden.

## TKSE 13 - Nb

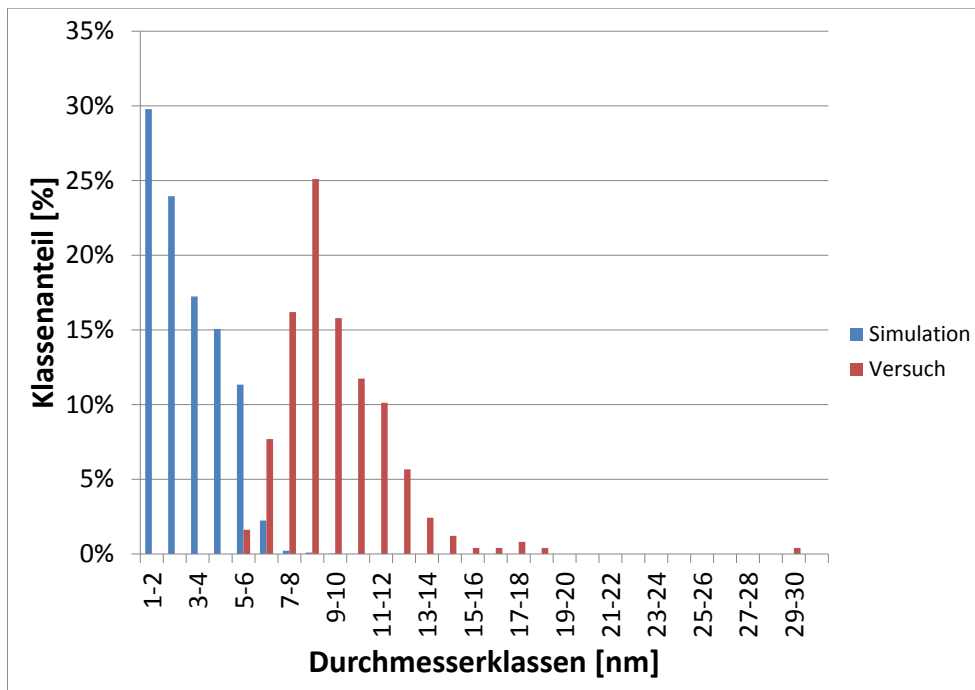


Abbildung 8.14: TKSE 13 bei 950 °C 10 Sekunden Haltezeit

Nach 10 Sekunden Haltezeit hat die Ausscheidungsbildung gerade begonnen. Viele kleine Ausscheidungen sind gebildet, einige hatten bereits Zeit auf bis zu 6 nm anzuwachsen. Die gemessene Verteilung deutet an, dass die Ausscheidungsbildung bereits etwas früher begonnen haben muss.

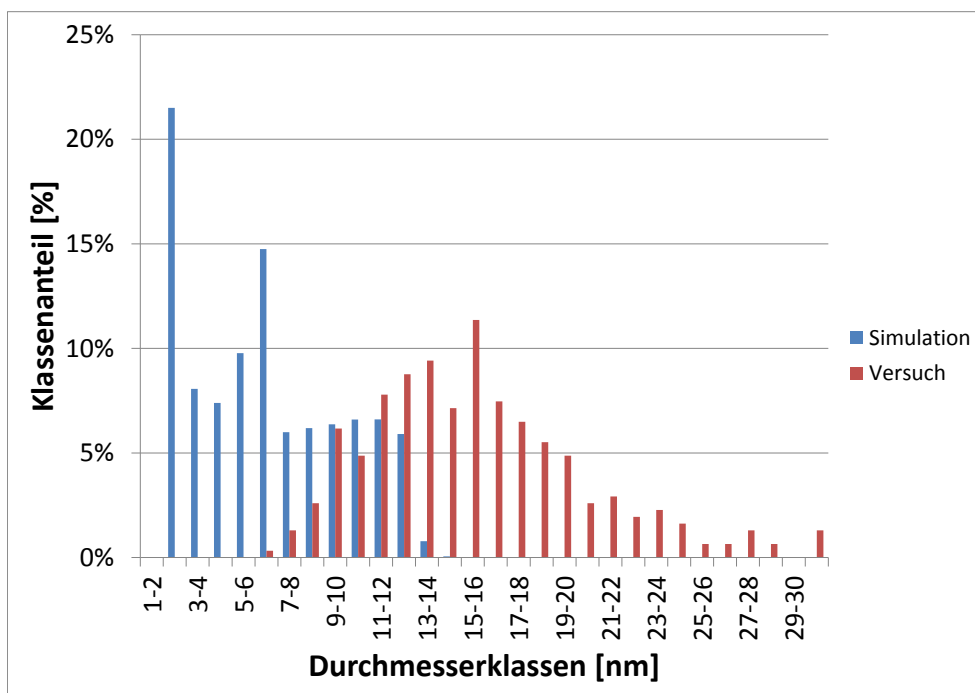


Abbildung 8.15: TKSE 13 bei 950 °C 100 Sekunden Haltezeit

Abbildung 8.15 zeigt, dass weiterhin Ausscheidungen gebildet wurden. Die Messkurve ist immer noch weiter vorangeschritten als die Simulation.

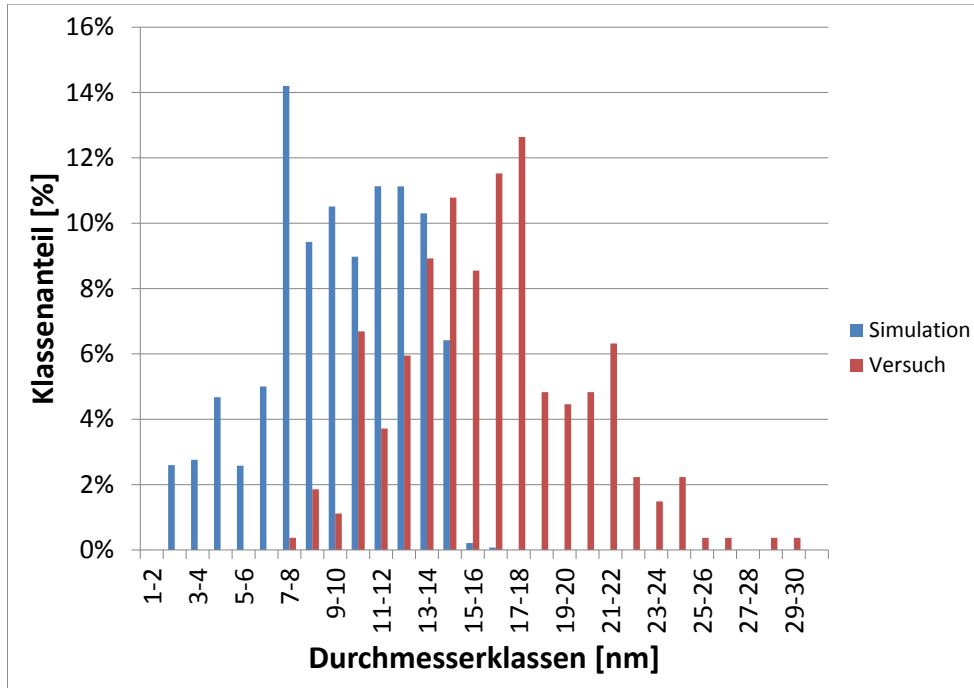


Abbildung 8.16: TKSE 13 bei 950 °C 1000 Sekunden Haltezeit

Die Ausscheidungsbildung ist abgeschlossen. Die Werte der Simulation nähern sich den Messwerten.

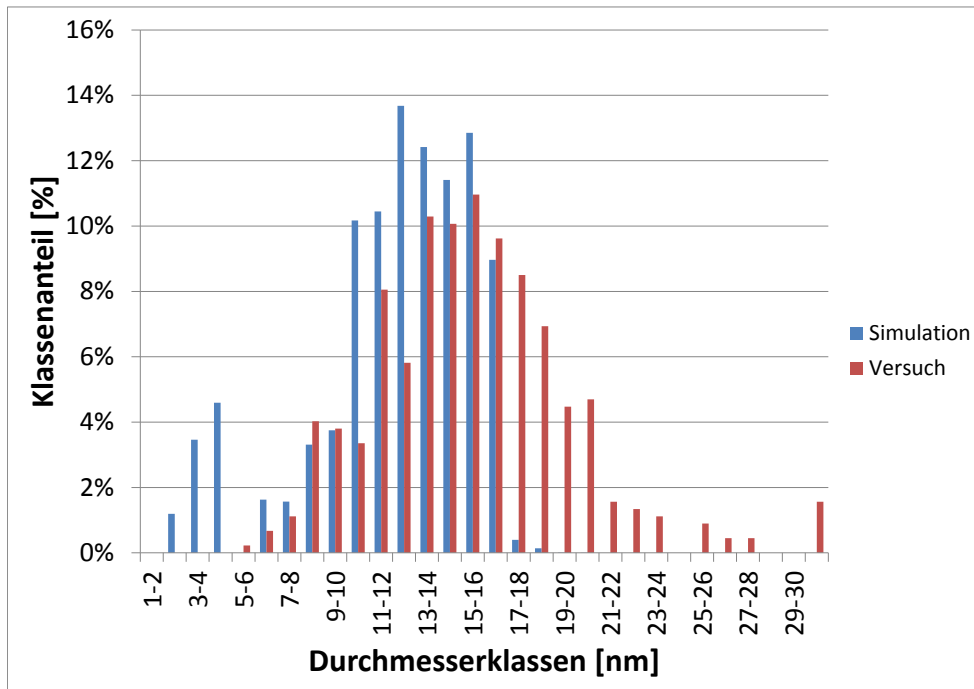


Abbildung 8.17: TKSE 13 bei 950 °C 3600 Sekunden Haltezeit

Die Verteilung der Messwerte wird mit der Zeit breiter. Dies deutet darauf hin, dass die Ostwald-Reifung voranschreitet und große Ausscheidungen auf Kosten der Kleineren wachsen.

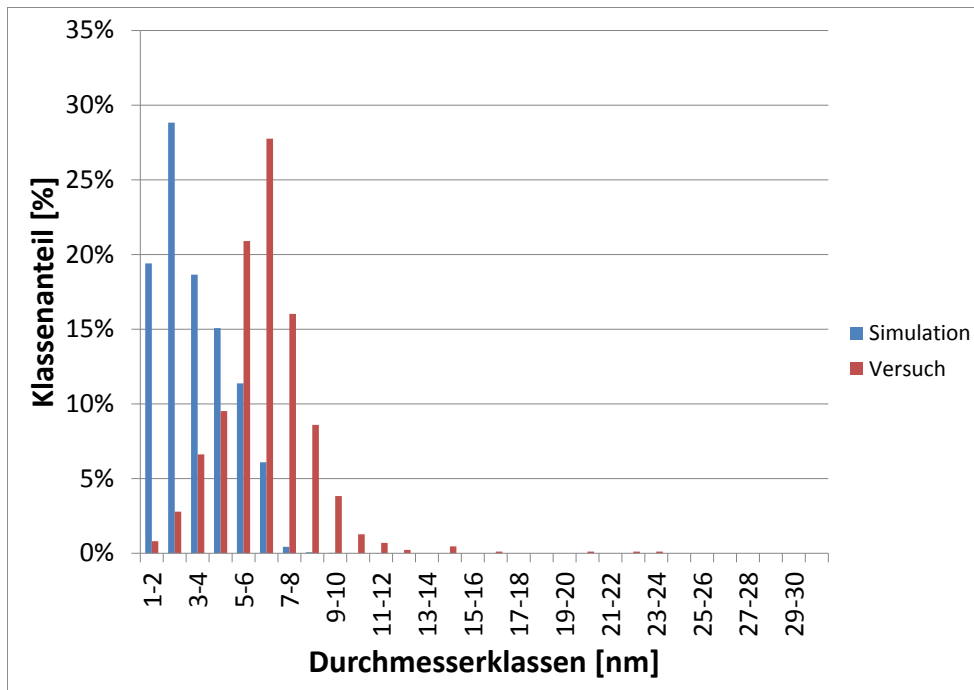


Abbildung 8.18: TKSE 13 bei 900 °C 10 Sekunden Haltezeit

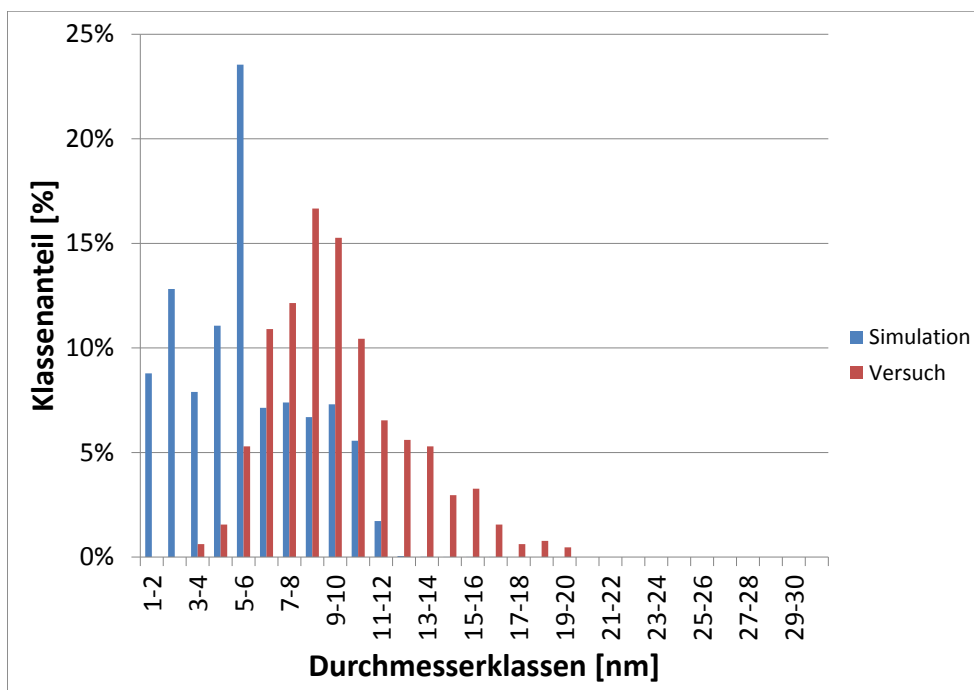


Abbildung 8.19: TKSE 13 bei 900 °C 100 Sekunden Haltezeit

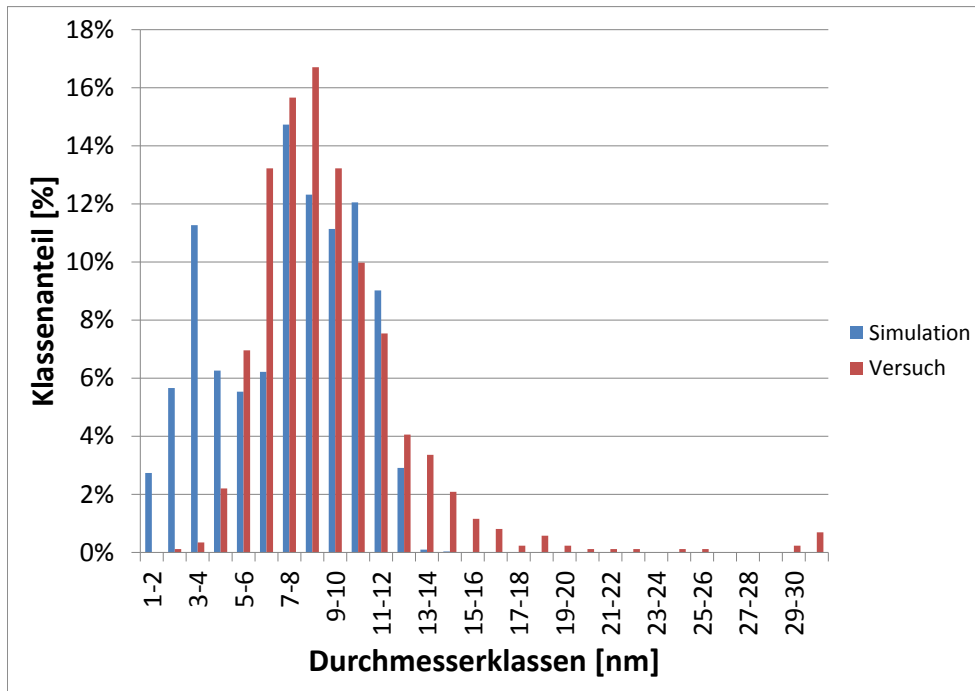


Abbildung 8.20: TKSE 13 bei 900 °C 1000 Sekunden Haltezeit

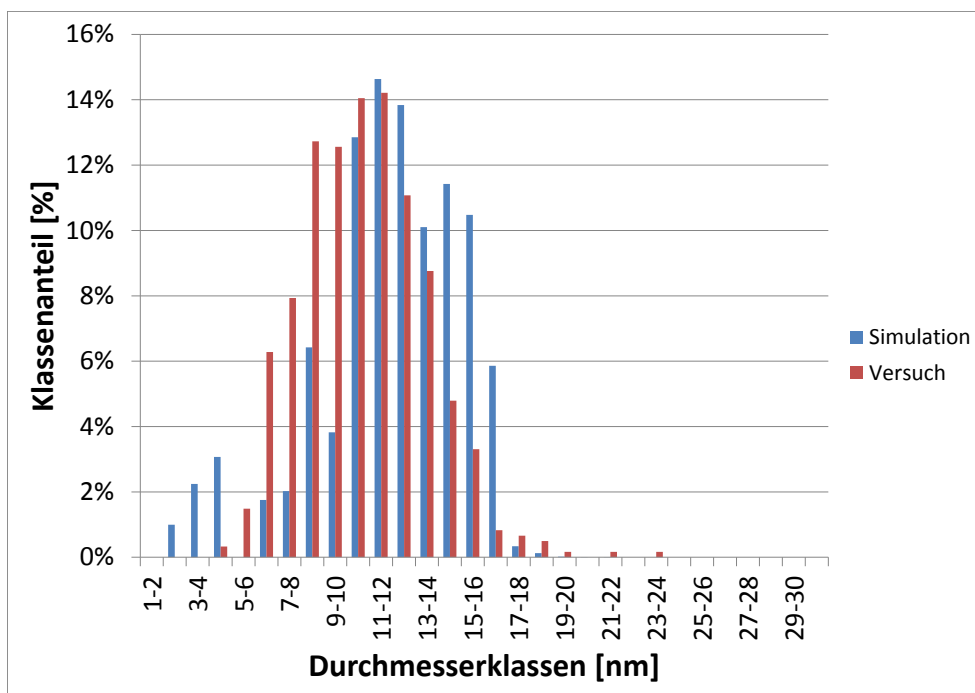


Abbildung 8.21: TKSE 13 bei 900 °C 10000 Sekunden Haltezeit

Die **Abbildungen 8.14 bis 8.21** zeigen insgesamt eine gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Versuch. Die Entwicklung bei 900 °C passt noch etwas besser zu den Messwerten als die bei der höheren Temperatur. Die Varianten TKSE 6 und TKSE 14 sind im **Anhang A.2** dargestellt. Sie zeigen ebenfalls eine gute Übereinstimmung zu den Messwerten.

TKSE 16 - V

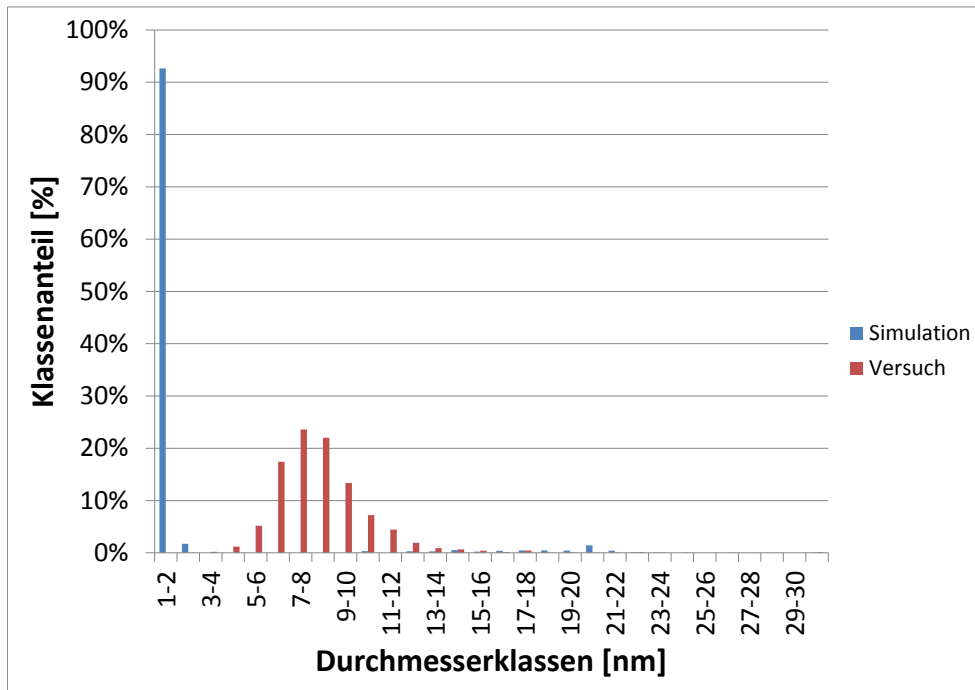


Abbildung 8.22: TKSE 16 bei 850 °C 100 Sekunden Haltezeit

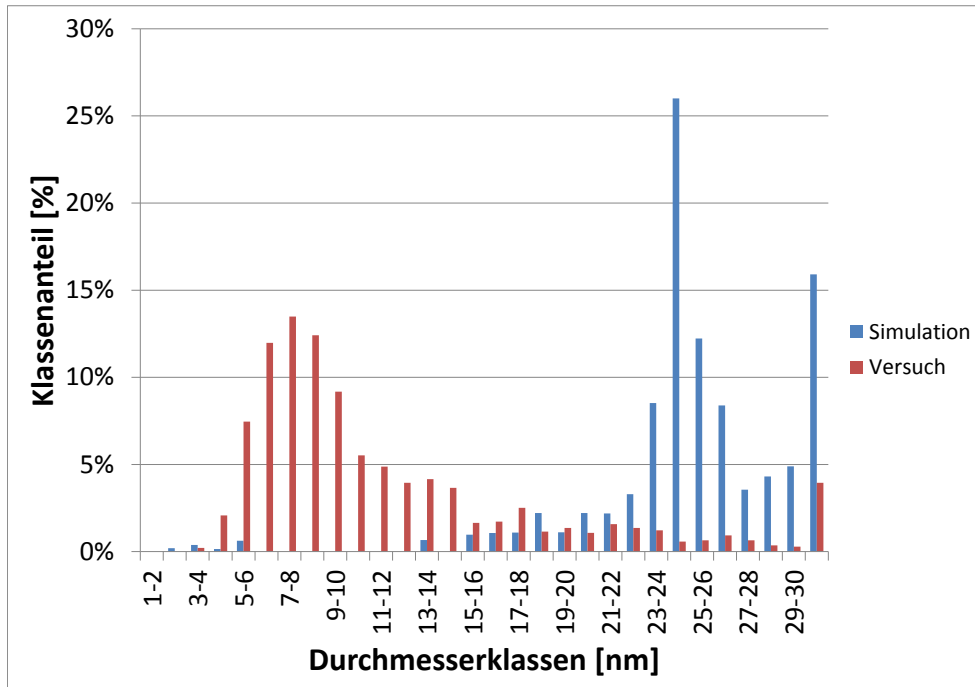


Abbildung 8.23: TKSE 16 bei 850 °C 10000 Sekunden Haltezeit



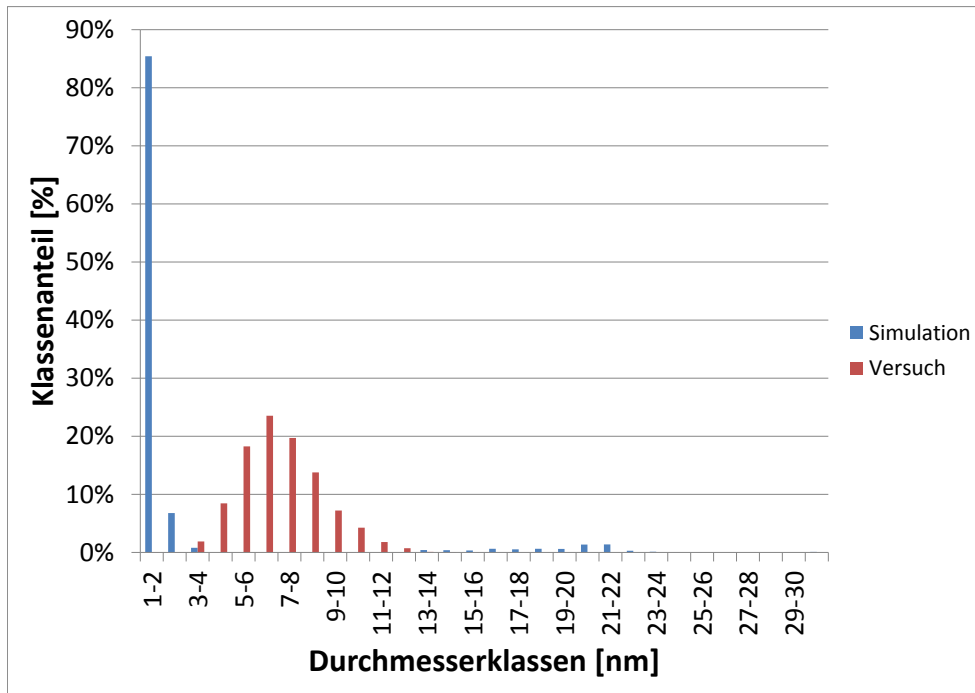


Abbildung 8.24: TKSE 16 bei 900 °C 100 Sekunden Haltezeit

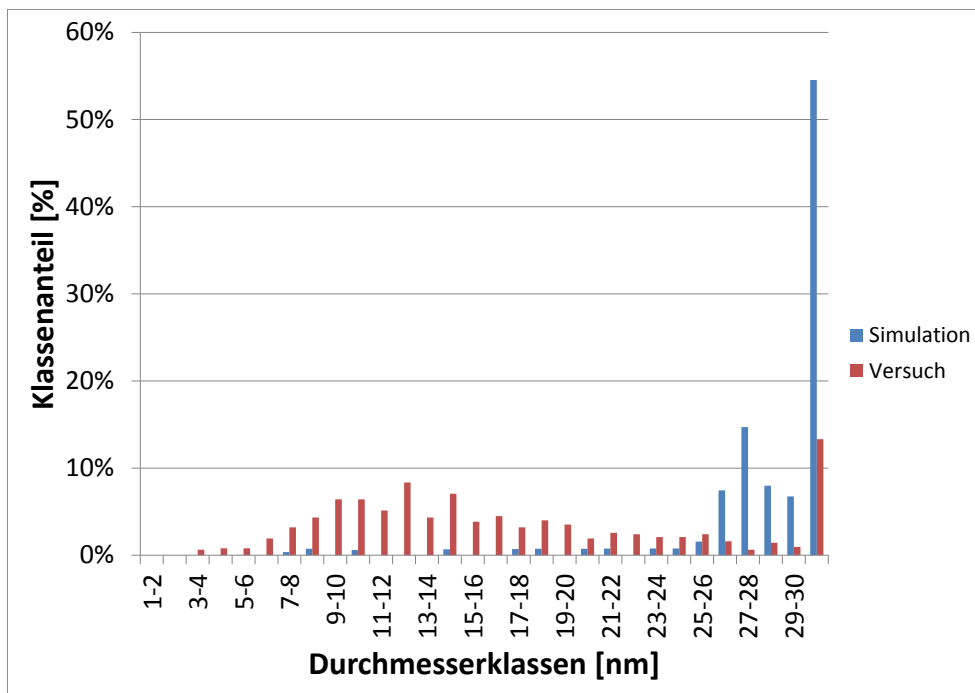


Abbildung 8.25: TKSE 16 bei 900 °C 10000 Sekunden Haltezeit

Abbildungen 8.22 bis 8.25 zeigen größere Differenzen zwischen Simulationsdaten und den Messdaten aus dem Doppelschlagversuch. Das Teilchenwachstum wird in der Simulation zum Ende deutlich überschätzt. Die Nukleation kleiner Ausscheidungen beginnt in der Simulation später als im Versuch.

### 8.1.3 Ausgeschiedener Volumenanteil

Aus den TEM-Daten lässt sich mit einer Gleichung nach Ashby [83] der ausgeschiedene Volumenanteil berechnen.

$$f_v = \frac{\pi}{6} \cdot N_{part} \cdot (d_{mittel}^2 + \sigma^2) \quad (8.1)$$

Mit der Einführung eines Faktor  $k$ , der die Effektivität des Kohlenstoffauszieh-abdruckes<sup>1</sup> abbilden soll, und der Anpassung, dass die Standardabweichung für den minimal möglichen Volumenanteil auch vom mittleren Durchmesser abgezogen wird, kann eine Abschätzung für den Bereich des Volumenanteils abgegeben werden.

Die Simulationsdaten liefern direkt einen ausgeschiedenen Volumenanteil, der mit den berechneten Werten der TEM-Daten verglichen werden kann. Aufgrund der Präparationsmethode wurde bei allen TEM-Daten der Faktor  $k = 0,04$  angewendet, auch wenn die Möglichkeit besteht, dass der Ätzangriff bei den verschiedenen Varianten unterschiedlich sein kann. Eine exakte Bestimmung eines Effektivitätsfaktors für jeden einzelnen Versuch war nicht möglich, da hierzu weitere Referenzwerte notwendig wären. Ein sicherer Referenzwert ist nur bei sehr langen Haltezeiten zu erreichen, da bei allen kürzeren Zeiten Inhomogenitäten eine größere Rolle spielen.

Die zum Teil sehr großen Streubereiche zeigen, dass die TEM-Messungen in Kombination mit dem Ashby Formalismus ungenau sind. Dies ist vor allem auf Inhomogenitäten und die bereits in **Abschnitt 8.1.1** erläuterten Schwierigkeiten zurückzuführen. Einige Ergebnisse liegen außerhalb des von ThermoCalc vorhergesagten Gleichgewichts. An diesen Stellen kann die Simulation aufgrund der Verwendung von ThermoCalc-Daten zur Gleichgewichtsbeschreibung den Messwert nicht treffen. Da die projektinterne Datenbank verwendet wird, die mit einigen Schmelzen validiert wurde, ist davon auszugehen, dass der von ThermoCalc errechnete Gleichgewichtswert in der richtigen Größenordnung liegt. Abweichungen vom Messwert sind dann auf Inhomogenitäten im Material und/oder auf Unregelmäßigkeiten bei der Präparation zurückzuführen.

Die in den **Abbildungen 8.26 bis 8.38** dargestellten Simulationsdaten erreichen zumeist einen Grenzwert, den sie nicht mehr überschreiten. Dieser Wert stellt den von ThermoCalc berechneten Gleichgewichtsanteil der Ausscheidungsphase dar. Sobald dieser erreicht ist, können nur noch Vergrößerungseffekte auftreten. Dabei sinkt die Anzahl der Ausscheidungen und der mittlere Radius steigt an.

Im Folgenden sind die einzelnen Varianten dargestellt. Die Abweichungen sind bei den meisten Varianten erheblich, da die Messwerte nicht zuverlässig sind; die Nutzung dieser Werte zur Validierung des Modells ist dementsprechend nicht ratsam. Eine richtige Tendenz der simulierten Werte ist aber zumindest zu erkennen.

---

<sup>1</sup>Bei der Erzeugung des Kohlenstoffauszieh-abdruckes wird ein nicht näher definiertes Volumen an Metallmatrix weggeätzt. Mit dem Faktor  $k$  zwischen 0,04 und 1 ist ein entsprechender Effektivitätsbereich abgedeckt.

## TKSE 6 - Nb

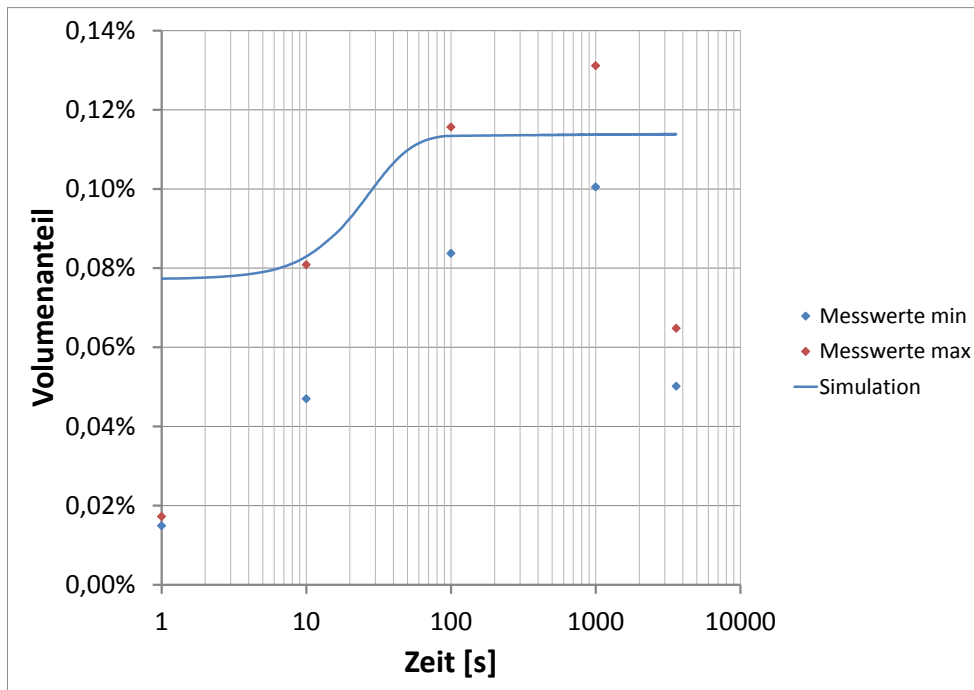


Abbildung 8.26: TKSE 6: Volumenanteil bei 950 °C

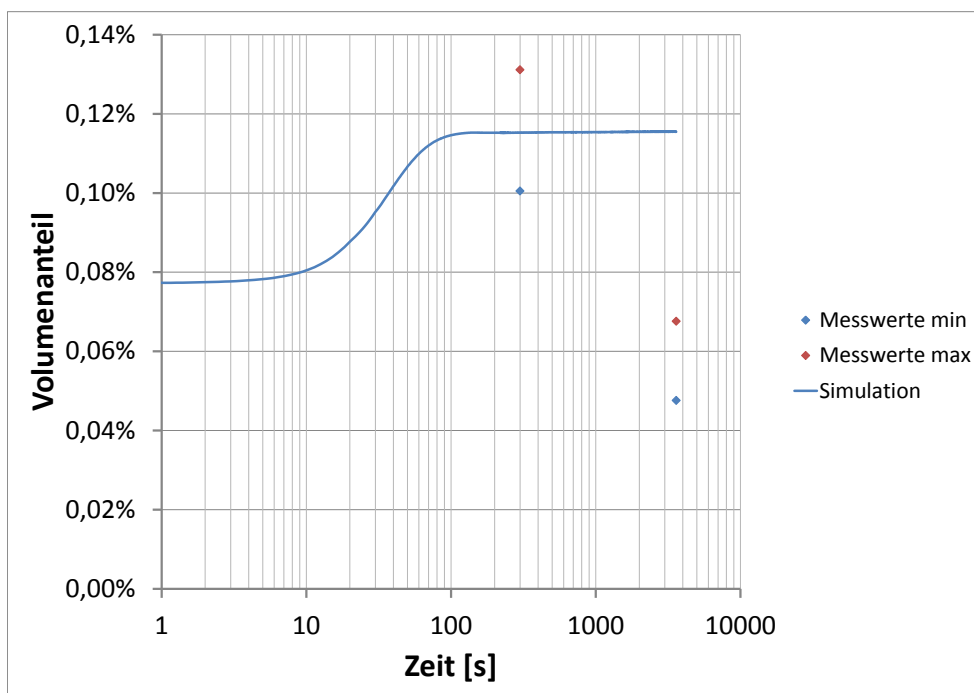


Abbildung 8.27: TKSE 6: Volumenanteil bei 900 °C

TKSE 6 zeigt eine gute Übereinstimmung der Messwerte mit den Simulationsdaten. Der Startpunkt bei 950 °C liegt außerhalb des Toleranzbereiches, welches am unbekannten Startzustand beim Dilatometerversuch liegt. Die Auflösungstemperatur für NbC liegt bei diesem Material oberhalb von 1250 °C, sodass ein Teil

der Ausscheidungen im Material verbleibt. Der letzte Messwert ist zu klein. Eine Verringerung des ausgeschiedenen Volumenanteils ist mit steigender Haltezeit nicht zu erwarten.

### TKSE 8 - V

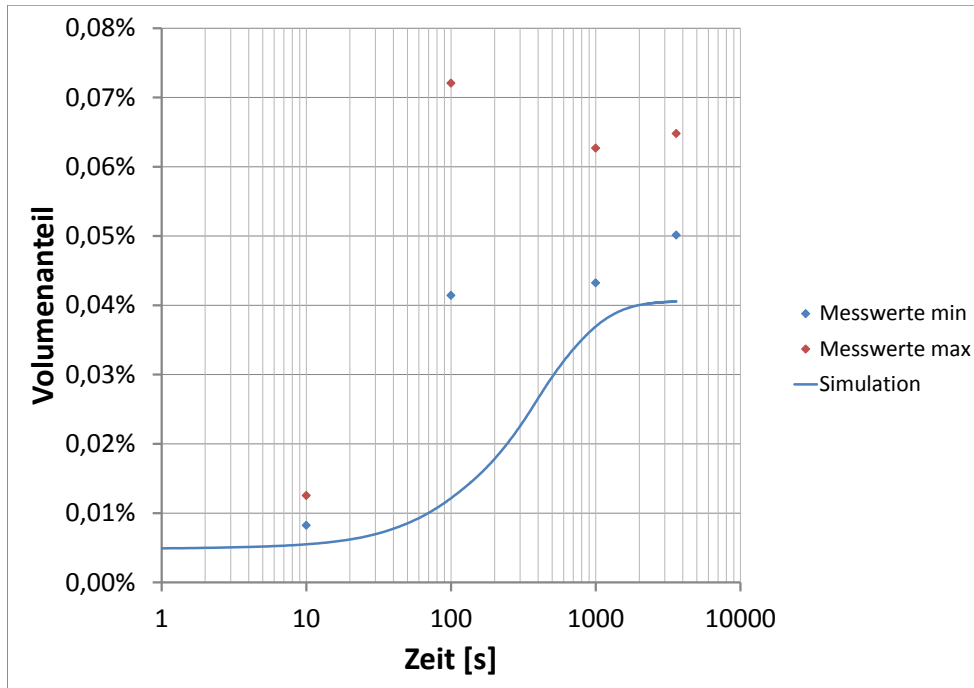


Abbildung 8.28: TKSE 8: Volumenanteil bei 950 °C

Die Simulationsdaten sind über den gesamten Verlauf etwas kleiner als die Messwerte. Die Abweichung ist allerdings gering.

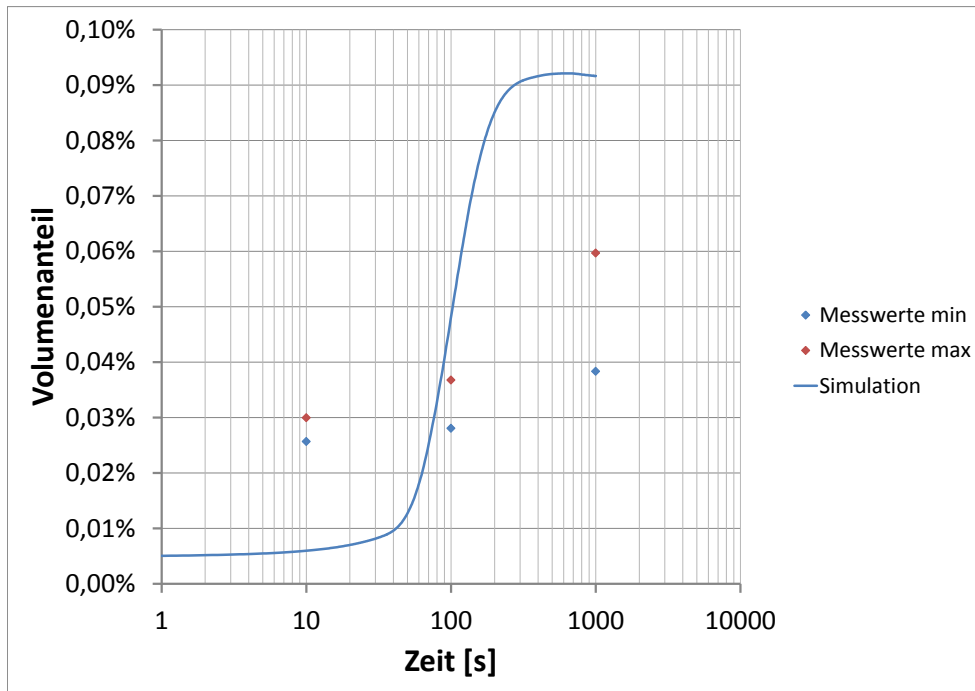


Abbildung 8.29: TKSE 8: Volumenanteil bei 900 °C

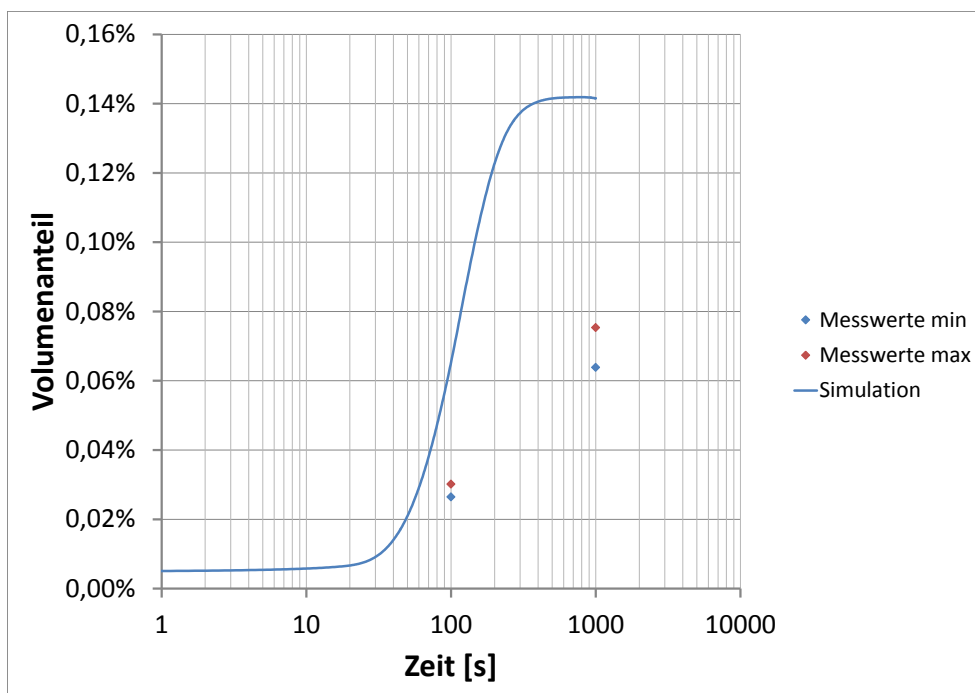


Abbildung 8.30: TKSE 8: Volumenanteil bei 850 °C

Bei 850 °C und 900 °C ist eine größere Abweichung zu verzeichnen. Das Modell überschätzt den ausgeschiedenen Volumenanteil.

## TKSE 13 - Nb

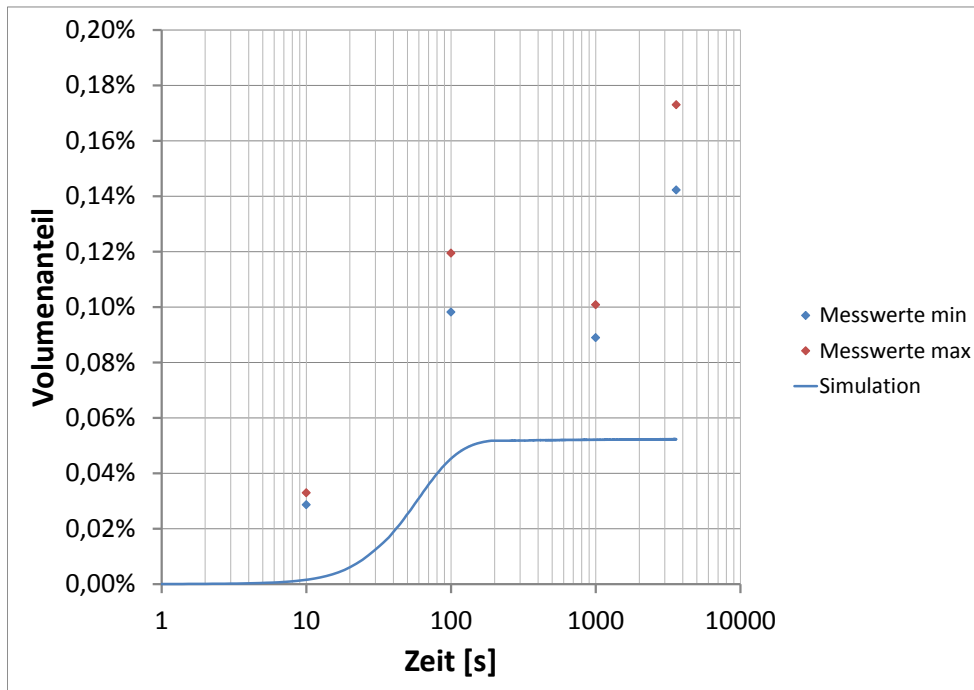


Abbildung 8.31: TKSE 13: Volumenanteil bei 950 °C

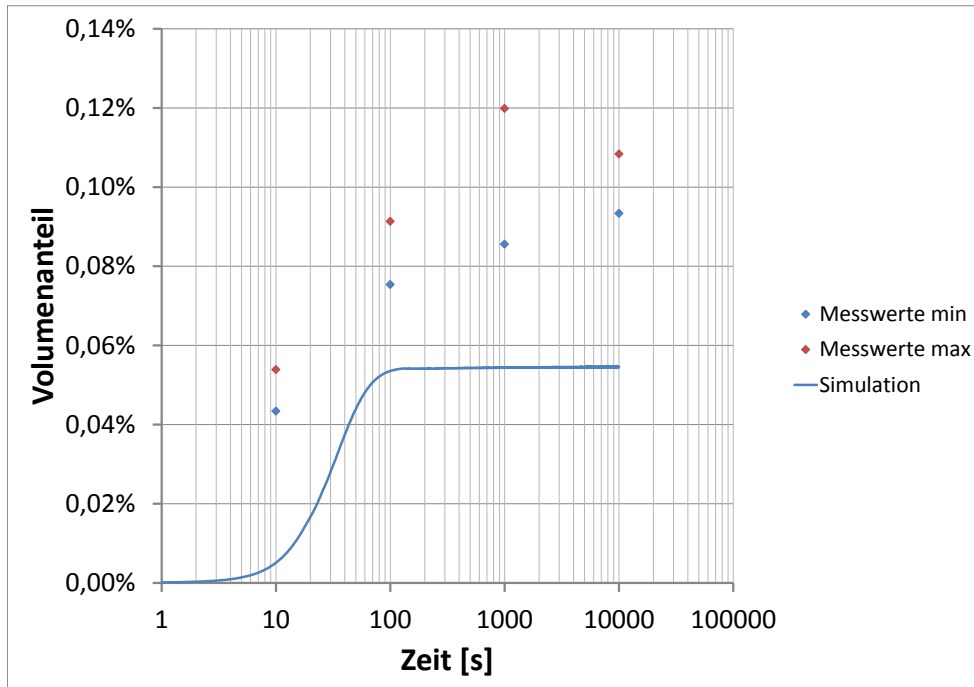


Abbildung 8.32: TKSE 13: Volumenanteil bei 900 °C

Bei TKSE 13 zeigte sich bereits in **Abschnitt 8.1.1**, dass die Messwerte den Simulationsdaten vorausseilen. Dies kann bei den Messungen zum ausgeschiedenen Volumenanteil bestätigt werden. Die Differenz zwischen den Messwerten und den

Ergebnissen des Ausscheidungsmodells sind in Anbetracht der großen Messfehler in einem akzeptablen Bereich.

### TKSE 14 - Nb

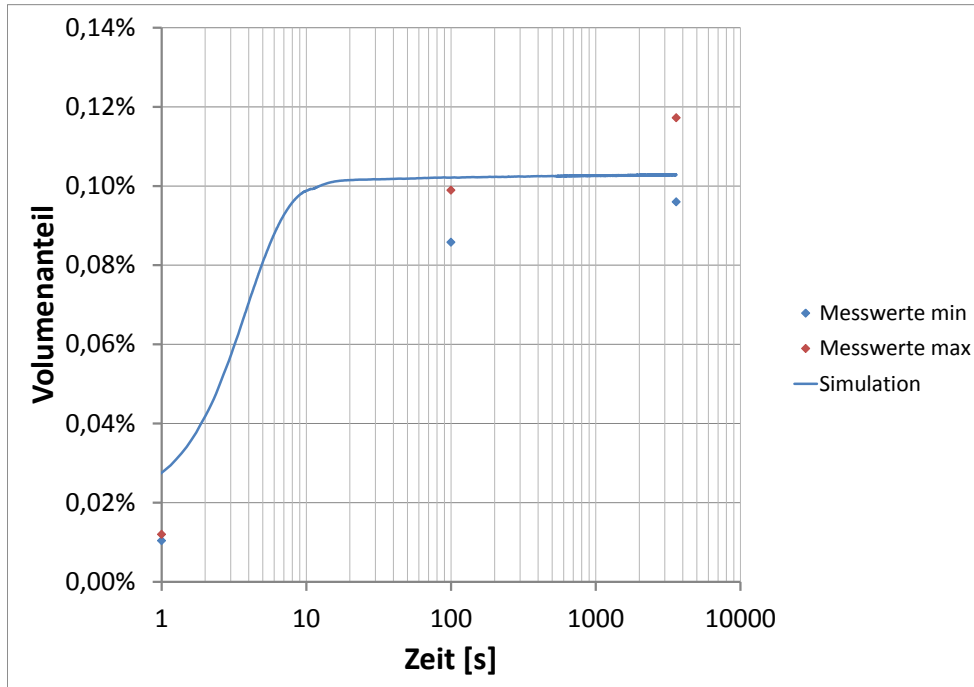


Abbildung 8.33: TKSE 14: Volumenanteil bei 950 °C

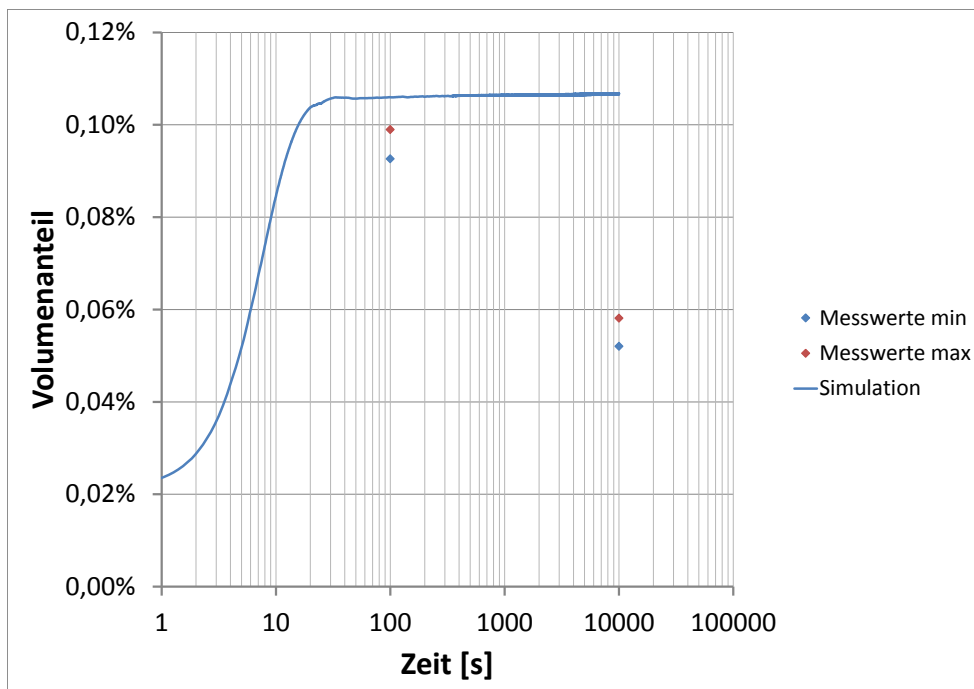


Abbildung 8.34: TKSE 14: Volumenanteil bei 900 °C

Bei dieser Variante eilen die Simulationsdaten der Messung voraus. Die Messung bei 900 °C zeigt einen unplausiblen Abfall des Volumenanteils bei 10000 Sekunden Haltezeit. Die Simulationsdaten liegen zumeist im Streubereich der Messwerte.

### TKSE 15 - V

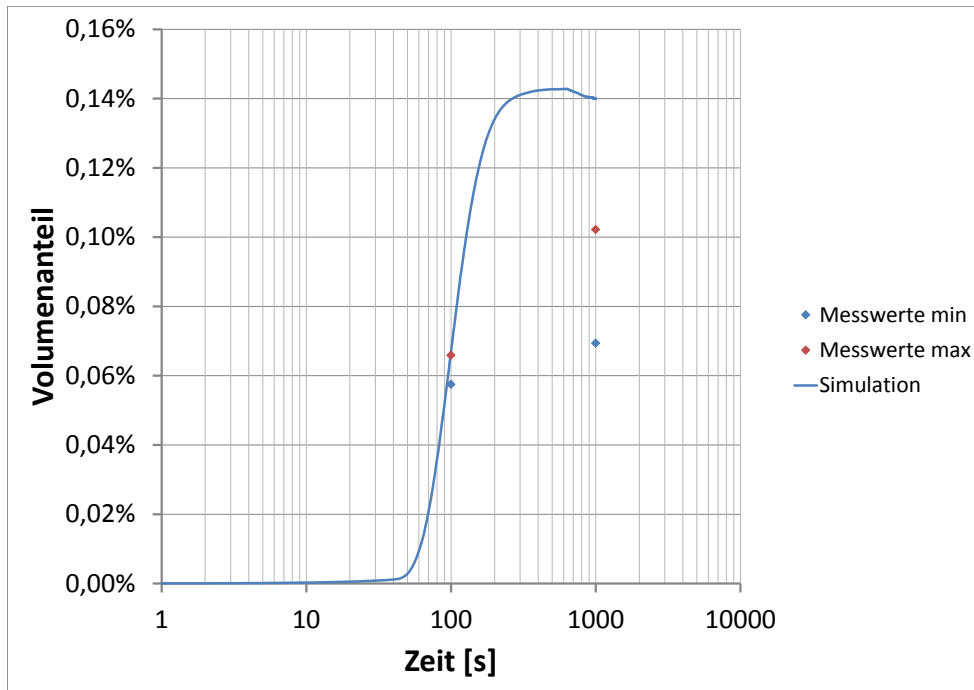


Abbildung 8.35: TKSE 15: Volumenanteil bei 900 °C

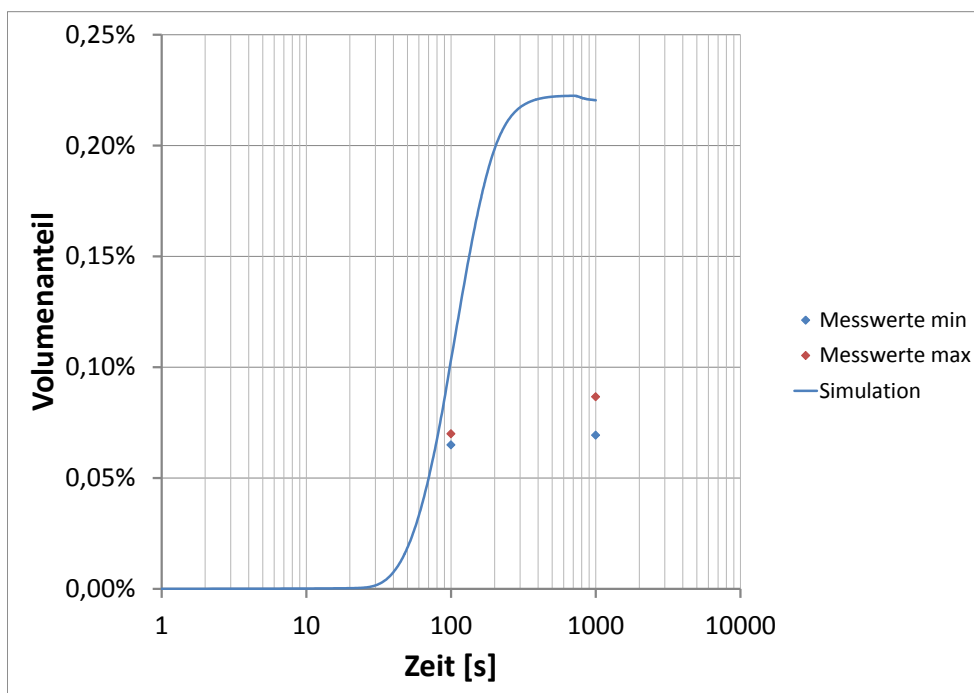


Abbildung 8.36: TKSE 15: Volumenanteil bei 850 °C



Ähnlich wie bei TKSE 8, wird auch hier der ausgeschiedenen Volumenanteil zu hoch eingeschätzt.

### TKSE 16 - V

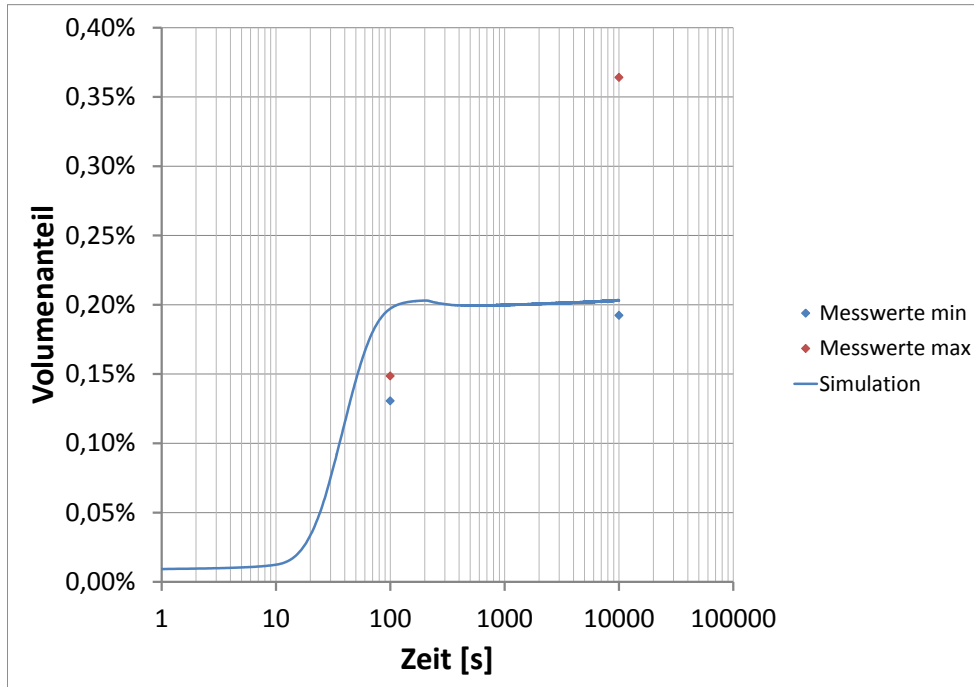


Abbildung 8.37: TKSE 16: Volumenanteil bei 900 °C

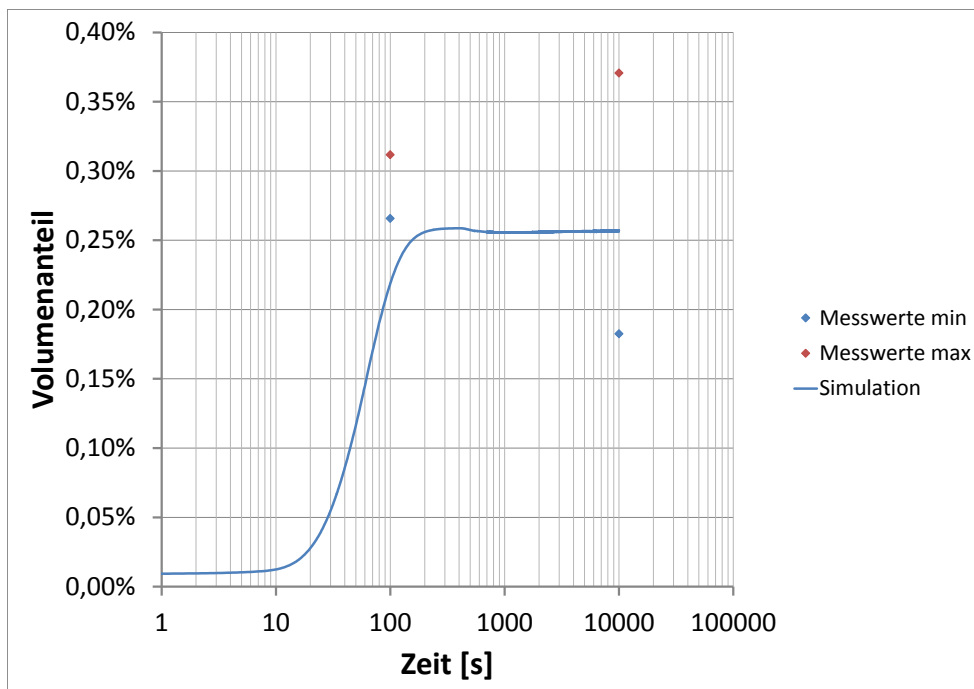
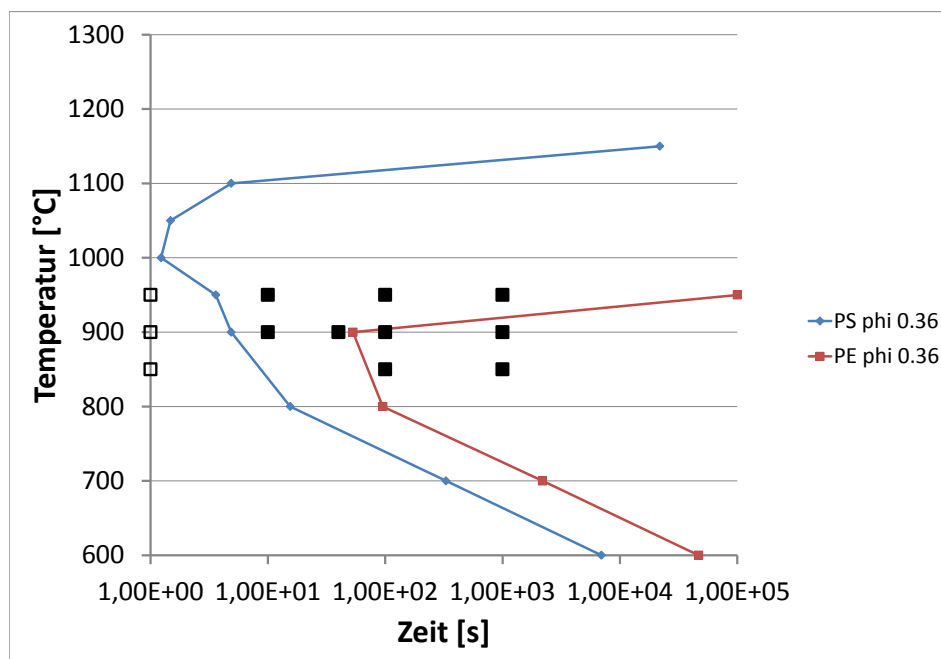


Abbildung 8.38: TKSE 16: Volumenanteil bei 850 °C

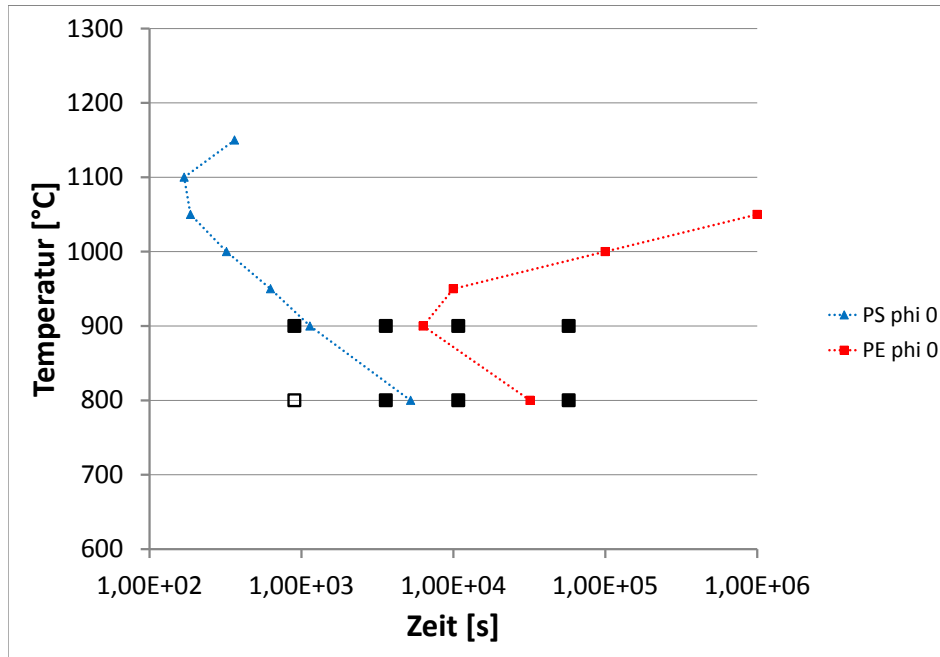
Hier liegt der simulierte Wert innerhalb des Streubereichs der Messwerte, beziehungsweise nur knapp daneben.

## 8.2 Validierung der isothermen Simulation

Anhand von isothermen Glühversuchen mit und ohne Umformung wurde der Beginn der Ausscheidungsbildung untersucht. Der Ausscheidungsbeginn wurde bei den Versuchen anhand von metallographischen und/oder chemischen Untersuchungen festgestellt. Bei der Simulation dient eine Definition zur Bestimmung des Startpunktes: Sobald 5% des Gleichgewichtsgehaltes (ausgeschiedener Volumenanteil) erreicht ist, wird die Ausscheidungsreaktion als gestartet betrachtet. Bei 95% ist die Ausscheidungsreaktion als abgeschlossen definiert. Die nachfolgenden Grafiken zeigen die Ergebnisse für das Material TKSE 8. Dabei kennzeichnet die blaue Kurve den Beginn der Ausscheidungsbildung Anhand der Simulationsergebnisse. Die rote Kurve kennzeichnet das simulierte Ende der Ausscheidungsreaktion. Die schwarz gefüllten Punkte zeigen Versuchszeiten und -temperaturen an, bei denen Ausscheidungen detektiert wurden. So kann darauf geschlossen werden, dass der Ausscheidungsbeginn im Versuch zwischen den leeren und gefüllten Quadraten liegt.



**Abbildung 8.39:** TKSE 8: Ausscheidungsbeginn bei einem Umformgrad von 0,36, leere Symbole: ausscheidungsfrei



**Abbildung 8.40:** TKSE 8: Ausscheidungsbeginn ohne Umformung, leere Symbole: ausscheidungsfrei

Es ist erkennbar, dass sowohl bei dem Versuch mit Umformung (**Abbildung 8.39**), als auch bei dem ohne Umformung (**Abbildung 8.40**), der Start der Ausscheidungsbildung (PS) gut abgebildet wird. Das Ausscheidungsende (PE) lässt sich mit den verwendeten Untersuchungsmethoden nicht feststellen, sodass dieser Wert nicht validierbar ist. Die Ergebnisse aus diesem Versuch zeigen ebenfalls, dass selbst bei den sonst nicht gut abzubildenden vanadiumlegierten Stählen zumindest der Ausscheidungsbeginn vorhergesagt werden kann. Diese Vorhersage macht jedoch keine Aussage über die Zusammensetzung der Ausscheidung. Die Abbildungen zeigen zudem den starken Einfluss der Umformung auf die Ausscheidungsbildung. Durch die Erhöhung der Keimstellendichte, die direkt von der Versetzungsdichte abhängt, wird der Start des Prozesses zu kürzeren Zeiten verschoben. So werden hauptsächlich in den ersten Sekunden viele feine Ausscheidungen erzeugt, die im weiteren Verlauf der Reaktion wachsen.

### 8.3 Validierung des Entfestigungsmodells

Wie in den vorangegangenen Abschnitten sind hier die Daten der Stähle TKSE 13 und 16 dargestellt. Die Ergebnisse der weiteren Stähle sind im Anhang A.3 dargestellt. Generell ist das Entfestigungsmodell in der Lage sowohl den Pinning-Effekt, als auch den Solute-Drag Effekt abzubilden. Neben den physikalischen Parametern, die dazu notwendig sind, ist eine exakte Abbildung des Ausscheidungsprozesses wichtig, da dieser die genannten Effekte beeinflusst. Durch diese direkte Kopplung ist es schwierig, die Gründe für die Abweichungen zu finden. Bei den Nb-Varianten ist die Abbildungsqualität deutlich besser als bei den V-Varianten. Dies deutet darauf hin, dass die Parameterwahl im Modell zumindest für nioblegierte Stähle passend ist.

#### 8.3.1 TKSE 13 - Nb

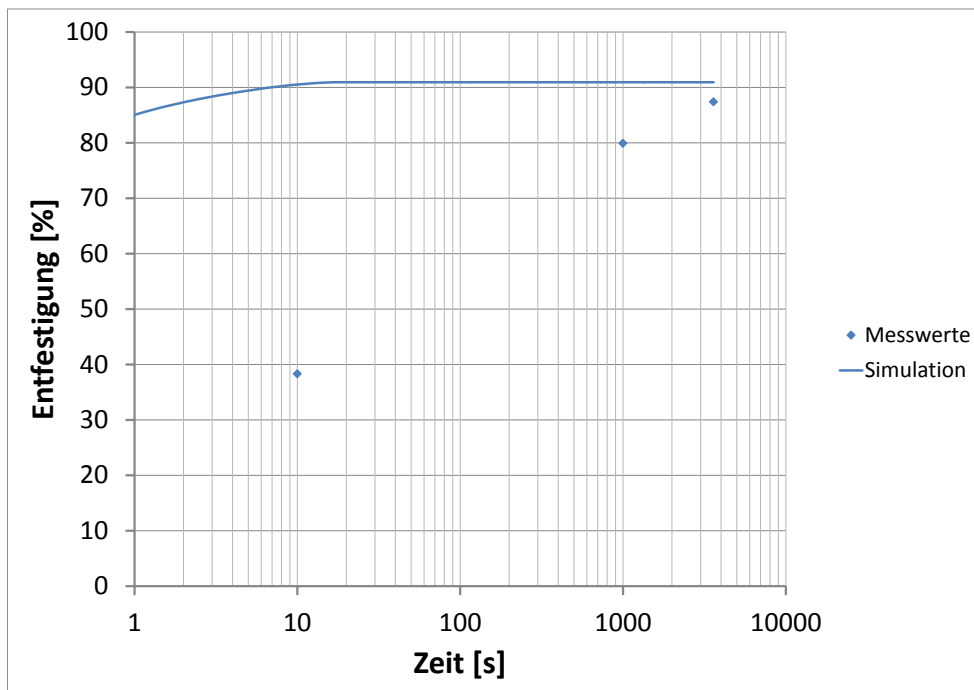


Abbildung 8.41: TKSE 13: Entfestigungskinetik bei 950 °C

Durch die verzögerte Bildung der Ausscheidungen im Vergleich zum Experiment, ist die Entfestigung bei der hohen Temperatur ungebremst.

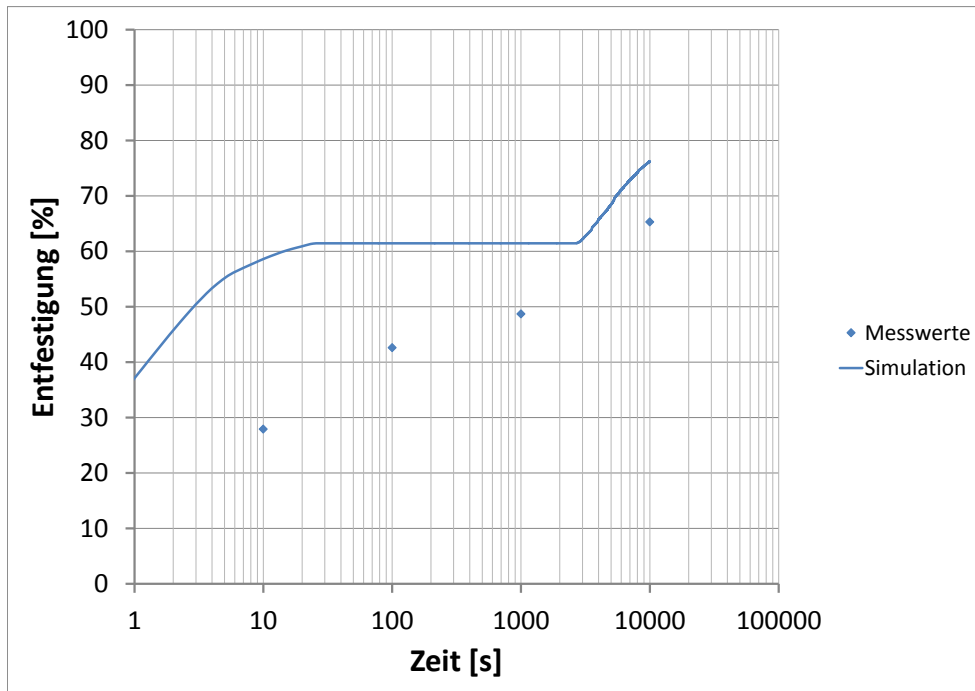


Abbildung 8.42: TKSE 13: Entfestigungskinetik bei 900 °C

Auch bei 900 °C macht sich die spätere Bildung der Ausscheidungen bemerkbar. Durch die massive Ausscheidungsbildung innerhalb der ersten 10 Sekunden, bleibt die Entfestigung zwischen 25 und knapp 2000 Sekunden bei einem konstanten Wert stehen, sodass sich Messwert und Simulation wieder annähern.

### 8.3.2 TKSE 16 - V

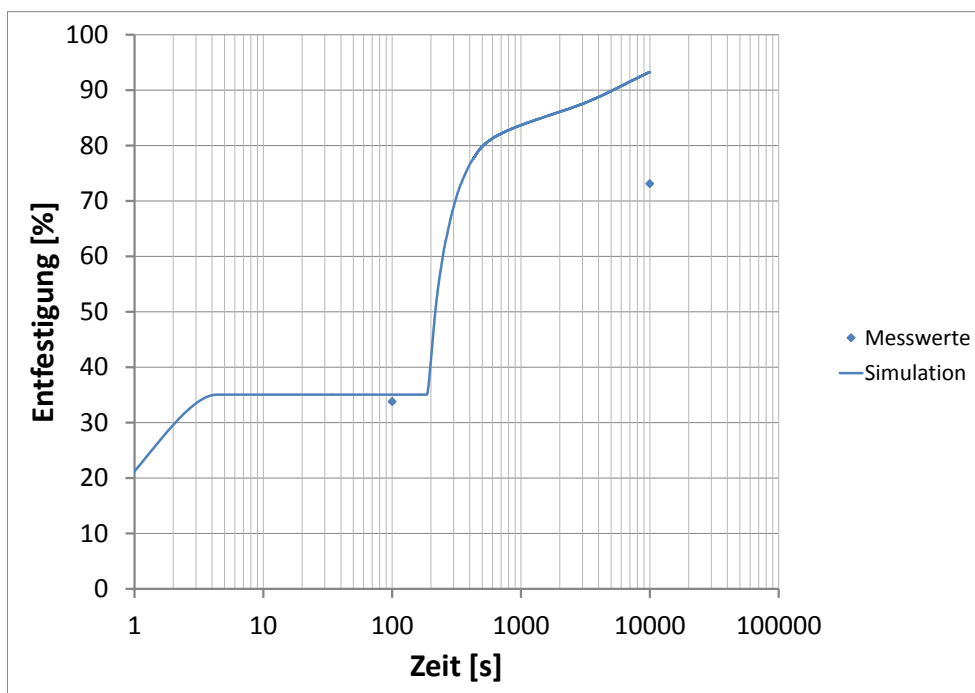


Abbildung 8.43: TKSE 16: Entfestigungskinetik bei 900 °C

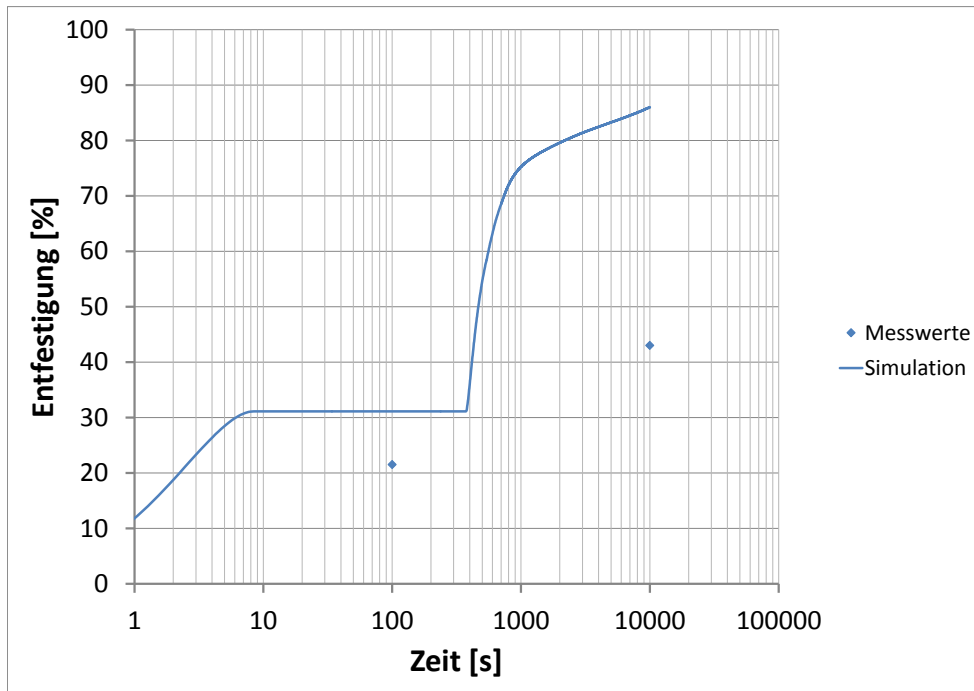


Abbildung 8.44: TKSE 16: Entfestigungskinetik bei 850 °C

Durch die ungenauen Simulationsergebnisse bei den vanadiumlegierten Varianten ist der Entfestigungsverlauf im Modell nicht mit den Versuchsergebnissen vereinbar.

## 8.4 Einflüsse der wichtigsten Größen auf den Simulationsverlauf

Die Kerngrößen, die das Simulationsergebnis am meisten beeinflussen werden in diesem Abschnitt genauer betrachtet.

Einen besonders komplexen Einfluss auf das Ergebnis hat die Oberflächenenergie  $\gamma$ . Steigt der Wert an, so erhöht sich die Energiebarriere für die Bildung neuer Ausscheidungen, gleichzeitig hemmt die höhere Oberflächenenergie das Wachstum von vorhandenen Ausscheidungen und kann dafür sorgen, dass sie sich wieder auflösen. Die Anzahl der Ausscheidungen fällt also mit steigender Oberflächenenergie, wobei der mittlere Durchmesser nicht zwangsläufig steigen muss.

Die Versetzungsdichte  $\rho$  ist ein Maß für die Anzahl der zur Verfügung stehenden Keimstellen. Somit beeinflusst sie massiv die Keimbildungsrate. Generell wird der Zeitpunkt bzw. die Temperatur bei der die Keimbildung einsetzt nicht beeinflusst. Das bedeutet, dass eine höhere Versetzungsdichte zu mehr Ausscheidungen und einem geringeren mittleren Durchmesser führt.

Großen Einfluss haben auch die Freien Enthalpieterme, die in die Keimbildung einfließen ( $\Delta G_{Umwandlung}$ ,  $\Delta G_{\epsilon}$ ,  $\Delta G_{Versetzen}$ ). Auch hier ist der Zusammenhang komplex, da sowohl die Bildungsrate, als auch die Temperatur bei der die Keimbildung einsetzt, verändert werden. Bei einer Reduzierung der Keimbildung wird so gleichzeitig die Starttemperatur verringert. Erste Ausscheidungen entstehen dann bei niedrigeren Temperaturen, können aber aufgrund der geringen Gesamt-

zahl zum Teil sehr schnell wachsen. Bei sehr geringen Temperaturen kann allerdings wieder die niedrigere Diffusionsgeschwindigkeit zu kleinen Ausscheidungen führen.

Die letzte Kerngröße ist der Gleichgewichtsgehalt der Mikrolegierungselemente. Dieser steuert hauptsächlich den Wachstumsprozess. Je stärker die Übersättigung ist, umso größer ist der resultierende Diffusionsstrom und auch die Wachstumsrate der Ausscheidungen. Dieser Wert wird aus ThermoCalc entnommen und erfährt somit keine Anpassung.

# 9 Zusammenfassung und Perspektive

## 9.1 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, ein ComputermodeLL für die Ausscheidungsbildung in hochmanganhaltigem Stahl zu erstellen, das auf physikalischen Teilmodellen basiert. Es sollten möglichst wenige Werte verwendet werden, die nicht auf physikalischen Grundlagen beruhen.

Mit dem hier vorgestellten Simulationsmodell ist es möglich, die Ausscheidungsbildung in hochmanganhaltigem Stahl detailliert zu berechnen. Durch die Verwendung von ThermoCalc, als Quelle thermodynamischer Daten ist gewährleistet, dass das Modell mit geringen Anpassungen auch für weitere Materialien verwendet werden kann.

Die Größen, die für die Nukleation der Ausscheidungen benötigt werden, werden nach der klassischen Keimbildungstheorie berechnet (siehe **Abschnitt 7.3.2**). Für die Oberflächenenergie wird ein erweitertes "nearest neighbor broken bond" Modell verwendet, in dem mit Hilfe thermodynamischer Daten und den Gitterparametern, die Oberflächenenergie berechnet wird (**Abschnitt 7.3.6**). Das Wachstumsverhalten der Ausscheidungen wird über eine Näherung für Diffusionsströme bestimmt. Das Verfahren wird in Abschnitt 7.3.4 erläutert. Zusätzlich zu diesen Hauptteilen des Modells werden einige Parameter benötigt, welche der aktuellen Literatur entnommen wurden, oder auf Messungen beruhen.

Erweiterungen sind in dem Modell verhältnismäßig leicht zu integrieren, da das Modell modular aufgebaut ist. Mit dem Modell können verschiedene Temperatur-Umformungszyklen dargestellt werden, für die nach der Berechnung eine Bandbreite an Informationen zur Verfügung stehen.

Ergebnisse der Simulation sind:

- Ausgeschiedener Volumenanteil
- Volumen- und Flächendichte der Ausscheidungen
- Anzahl der Ausscheidungen
- Zusammensetzung der Ausscheidungen
- Molares Volumen der Ausscheidungen
- Größenverteilung der Ausscheidungen (inklusive aller obigen Informationen)
- Versetzungsdichte bzw. entfestigter Anteil des Materials



All diese Größen charakterisieren den Ausscheidungsstatus einer Probe. Zur Validierung des Modells wurden Versuchsreihen durchgeführt, die die Funktion des Modells bestätigen konnten. Es existieren zwar Abweichungen zwischen Simulations- und Versuchsergebnissen, jedoch sind diese meist im Genauigkeitsbereich der Experimente. Die größeren Differenzen der Vanadiumvarianten sind durch eine zweite Umwandlungsstufe zu erklären, die von ThermoCalc vorhergesagt wird. Diese zusätzliche Umwandlung konnte im Versuch nicht nachgewiesen werden. Es besteht der Verdacht, dass die Gleichgewichtsangaben bei den Vanadiumvarianten mit ThermoCalc nicht korrekt dargestellt werden können. Bei der Modellierung konnten nicht alle physikalischen Phänomene berücksichtigt werden, die eine Rolle beim Ausscheidungsprozess spielen. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über Differenzen zwischen den realen Bedingungen und dem Modell. Auch durch diese Differenzen sind die Abweichungen zu erklären.

| Reale Bedingung                     | Modellvorstellung         |
|-------------------------------------|---------------------------|
| verschieden geformte Ausscheidungen | sphärische Ausscheidungen |
| inhomogene Chemie                   | homogene Chemie           |
| inhomogene Verformung               | homogene Verformung       |
| Überlagerung von Diffusionsfeldern  | keine Überlagerung        |
| Zusammenwachsen möglich             | ... nicht möglich         |
| ortsaufgelöste Daten                | globale Daten             |

**Tabelle 9.1:** Unterschiede zwischen den realen Bedingungen und den Modellvorstellungen

Die Abweichungen bei den Größenverteilungen der Ausscheidungen sind unter anderem auf die in **Tabelle 9.1** benannten Unterschiede zurückzuführen. Außerdem werden durch die Verwendung eines TEM zur Identifizierung der Ausscheidungen nicht alle von ihnen entdeckt.

Die im Experiment bestimmten mittleren Durchmesser und Ausscheidungsflächendichten sind eher als zu groß einzuschätzen. Als Gründe sind die Auflösung des Elektronenmikroskopes genannt worden, und dass der ausscheidungsreichste Teil der Probe untersucht wird.

Insgesamt sind die Ergebnisse des Modells zufriedenstellend. Weitere Verbesserungen bezüglich der Vorhersagegenauigkeit sind möglich, indem das Modell noch weiter an die realen Bedingungen angepasst wird und die thermodynamische Datenbasis verbessert wird.

## 9.2 Perspektive

Mit dem vorhandenen Modell kann der Ausscheidungsstatus bereits hinreichend genau beschrieben werden. In einem ersten Schritt sollte das Modell mittels eines finite Differenzenansatzes so erweitert werden, dass ortsaufgelöste Informationen verarbeitet werden können. Damit können alle Effekte abgebildet werden, die auf Inhomogenitäten beruhen. Gleichzeitig ergeben sich weitere Möglichkeiten im Wachstumsmodell, da die Ausscheidungen nun eine Position innehaben, und somit untereinander direkt interagieren können. Eine solche Erweiterung setzt die

Verwendung von Computern mit hoher Rechenleistung voraus, da das Ausscheidungsmodell auf viele Knotenpunkte simultan angewendet werden müsste.

Die Ergebnisse lassen sich in Verbindung mit Modellen zur Charakterisierung des Gefüges dazu verwenden, die Werkstoffeigenschaften vorherzusagen. Dies erfordert, dass die Informationen aus dem Ausscheidungsmodell orts aufgelöst auf die Gefügeinformationen angewendet werden. So entstünde ein genaues Bild über den Aufbau des simulierten Probenkörpers, der dann mit Hilfe eines Modells Informationen über die Werkstoff- bzw. Probeneigenschaften liefert. Eine Kopplung der Mikrostrukturdaten des Werkstoffes mit dem Ausscheidungsmodell würde zudem die physikalischen Wechselwirkungen zwischen Ausscheidungsprozessen und beispielsweise Rekristallisation und Erholung besser charakterisieren.

Die Parameter, die zur Zeit noch nicht durch physikalische Zusammenhänge abgebildet sind, sollten mit Hilfe entsprechender Methoden abgebildet und in das Ausscheidungsmodell integriert werden. Eine exakte Einzelvalidierung eines jeden Parameters ist notwendig, um die Vorhersagegenauigkeit zu erhöhen und ein vollständig physikalisches Modell zu erhalten.

Auch eine Mehrskalensimulation ist denkbar, mit dem man in mehreren Stufen von atomistischen Modellen zur Bestimmung unbekannter Parameter, über Mikrostrukturberechnungen zu einer detaillierten Beschreibung des Gefüges gelangt.

# A Anhang

Hier befinden sich die Diagramme, auf die in der Dissertation verwiesen wird. Verschiedene Abbildungen zu den einzelnen Kapiteln geben einen detaillierteren Einblick in die Versuchsergebnisse.

## A.1 Entfestigungsdaten

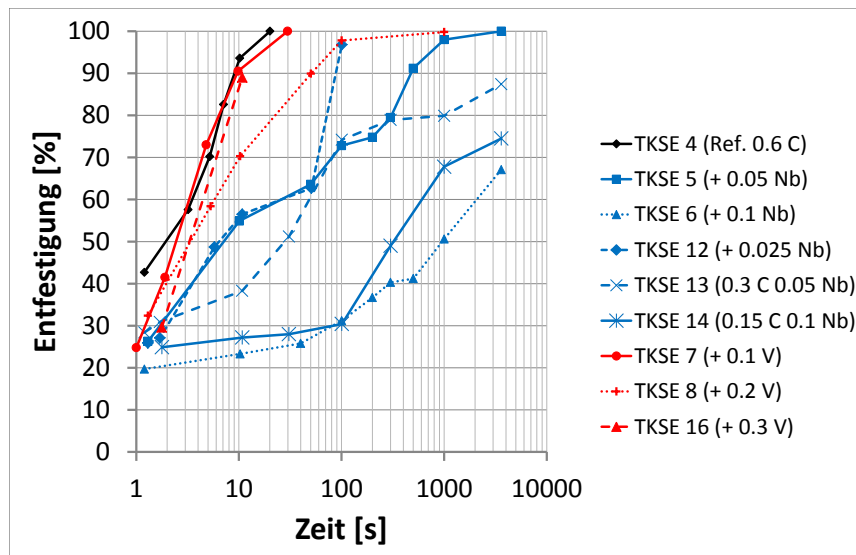


Abbildung A.1: Entfestigungsdaten der zweiten Versuchsreihe bei 950 °C

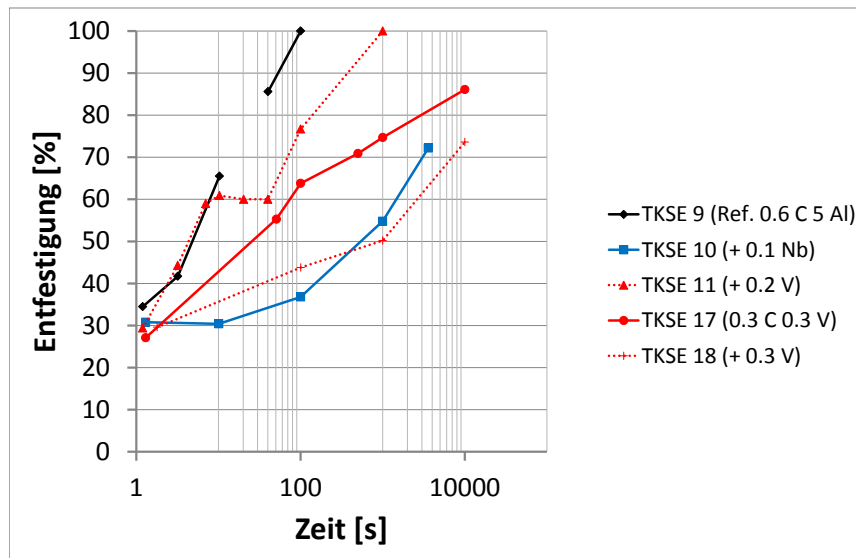


Abbildung A.2: Entfestigungsdaten der dritten Versuchsreihe bei 900 °C

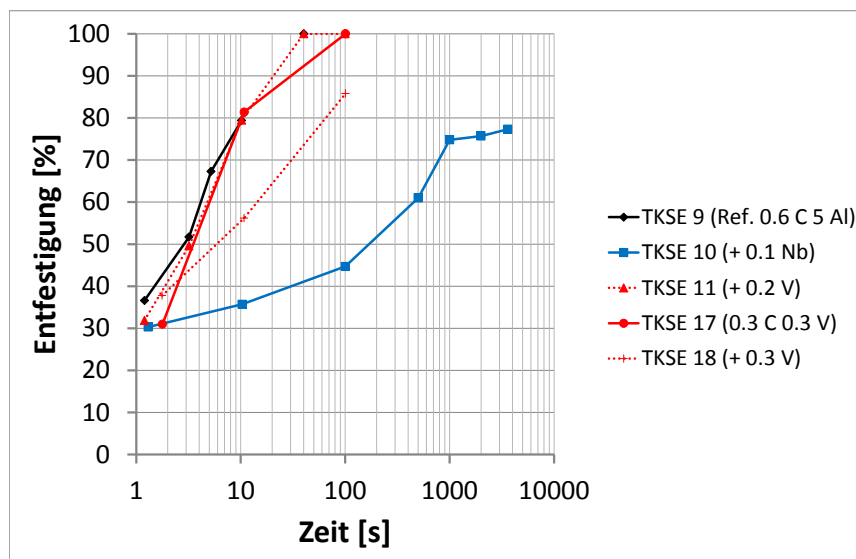


Abbildung A.3: Entfestigungsdaten der dritten Versuchsreihe bei 950 °C

## A.2 Größenverteilung der Ausscheidungen

### A.2.1 TKSE 6 - Nb

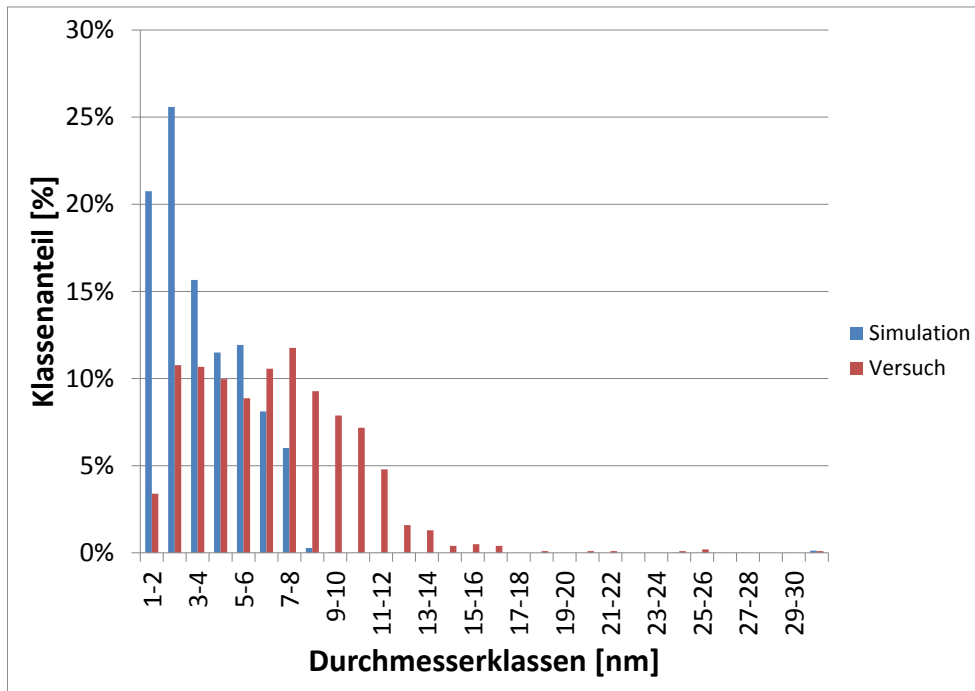


Abbildung A.4: TKSE 6 bei 950 °C 10 Sekunden Haltezeit

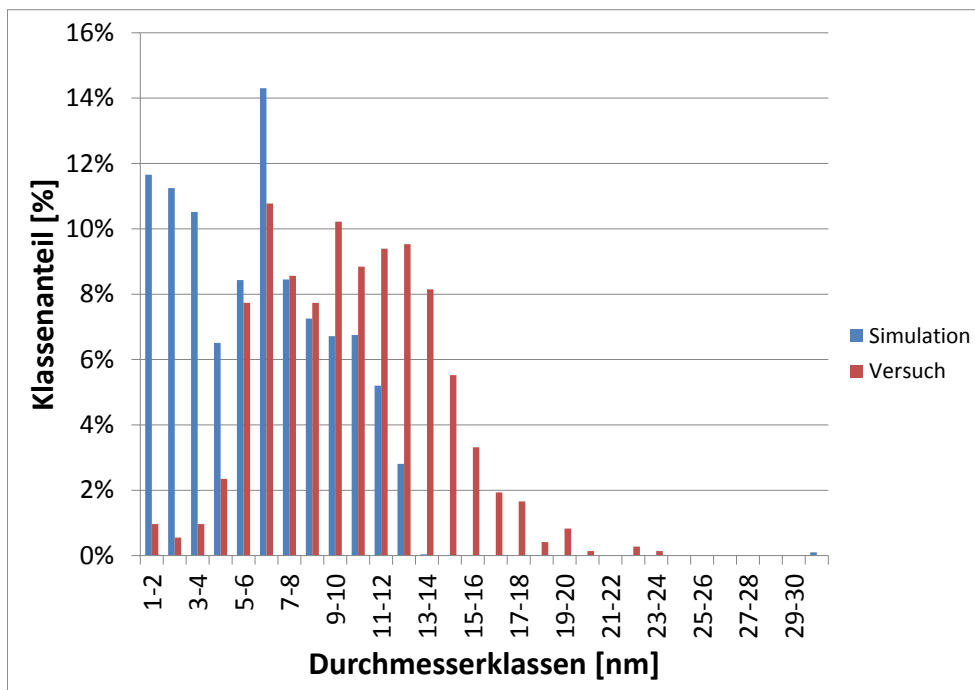


Abbildung A.5: TKSE 6 bei 950 °C 100 Sekunden Haltezeit

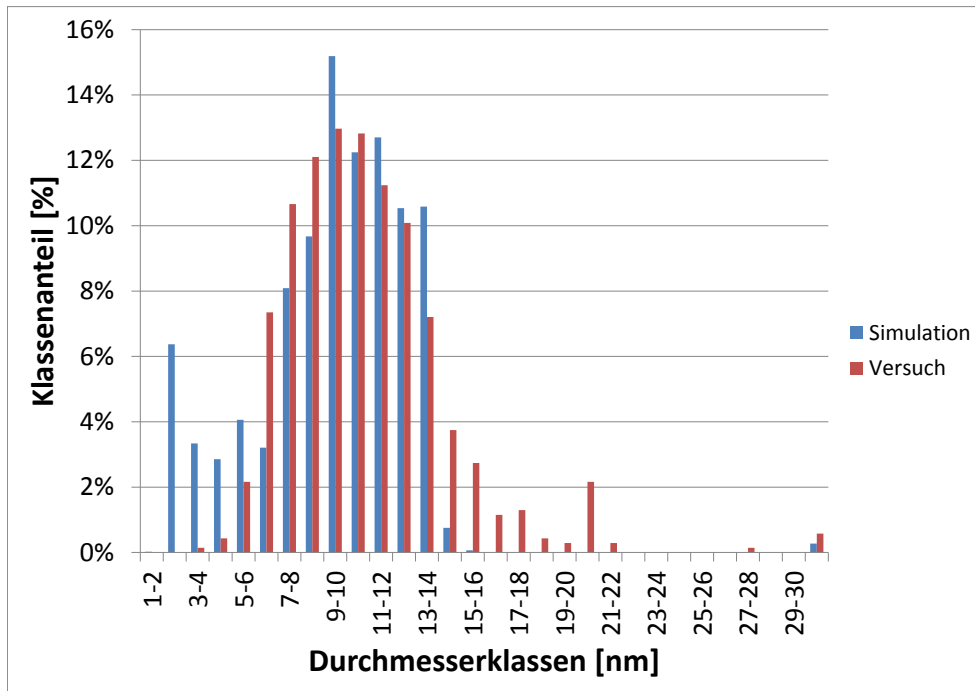


Abbildung A.6: TKSE 6 bei 950 °C 1000 Sekunden Haltezeit

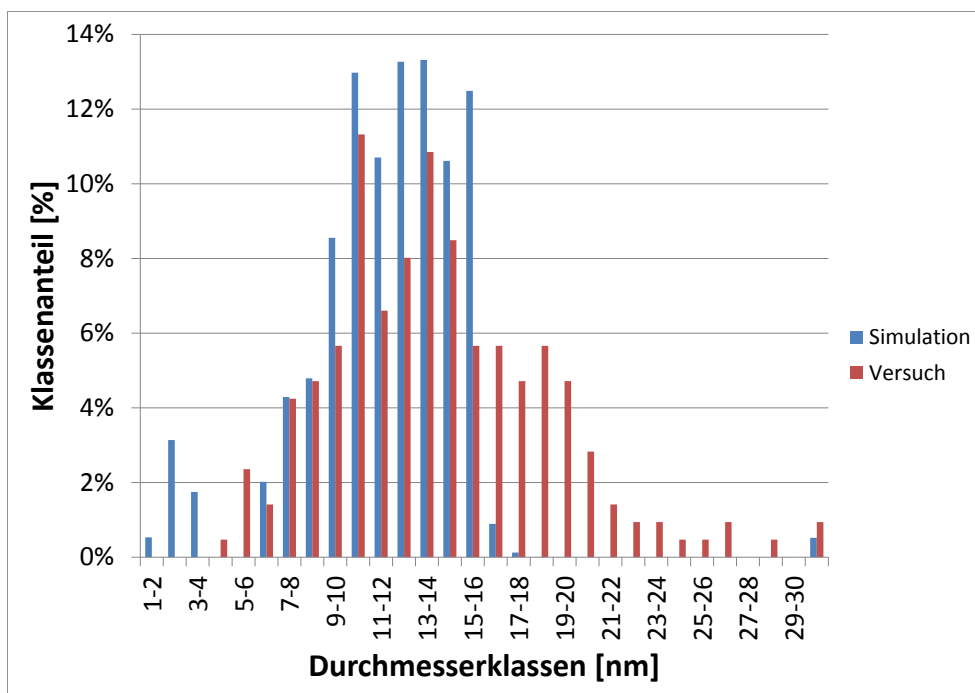


Abbildung A.7: TKSE 6 bei 950 °C 3600 Sekunden Haltezeit

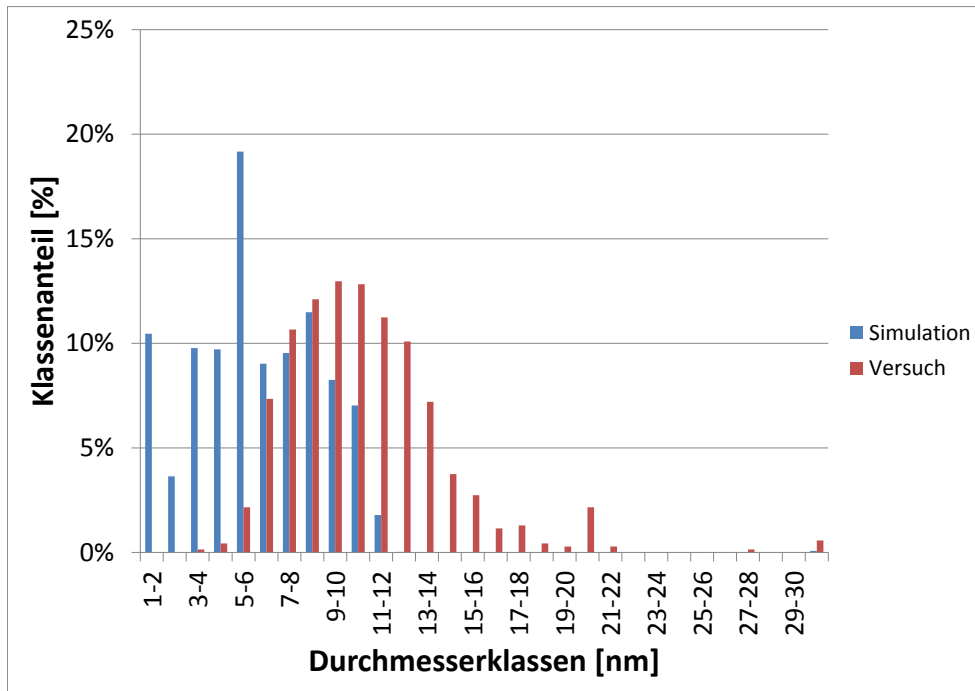


Abbildung A.8: TKSE 6 bei 900 °C 300 Sekunden Haltezeit

## A.2.2 TKSE 8 -V

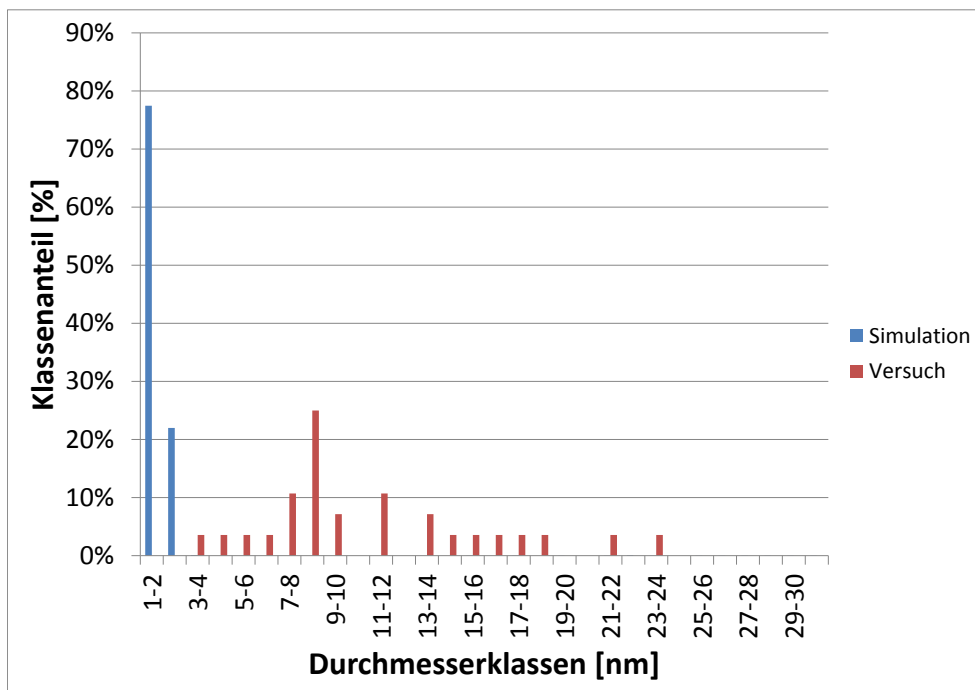


Abbildung A.9: TKSE 8 bei 950 °C 10 Sekunden Haltezeit

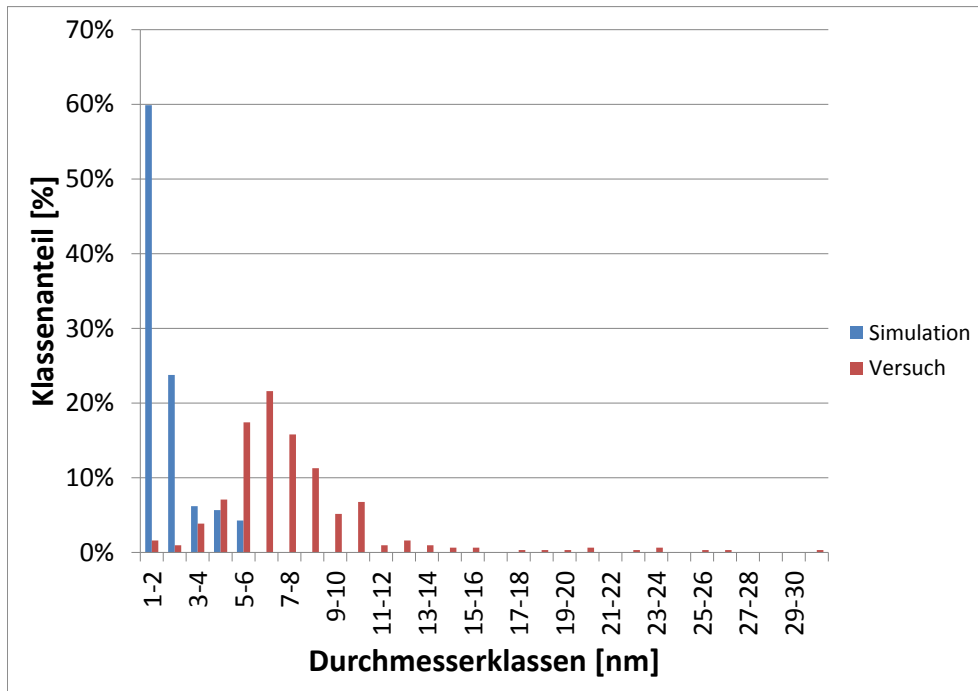


Abbildung A.10: TKSE 8 bei 950 °C 100 Sekunden Haltezeit

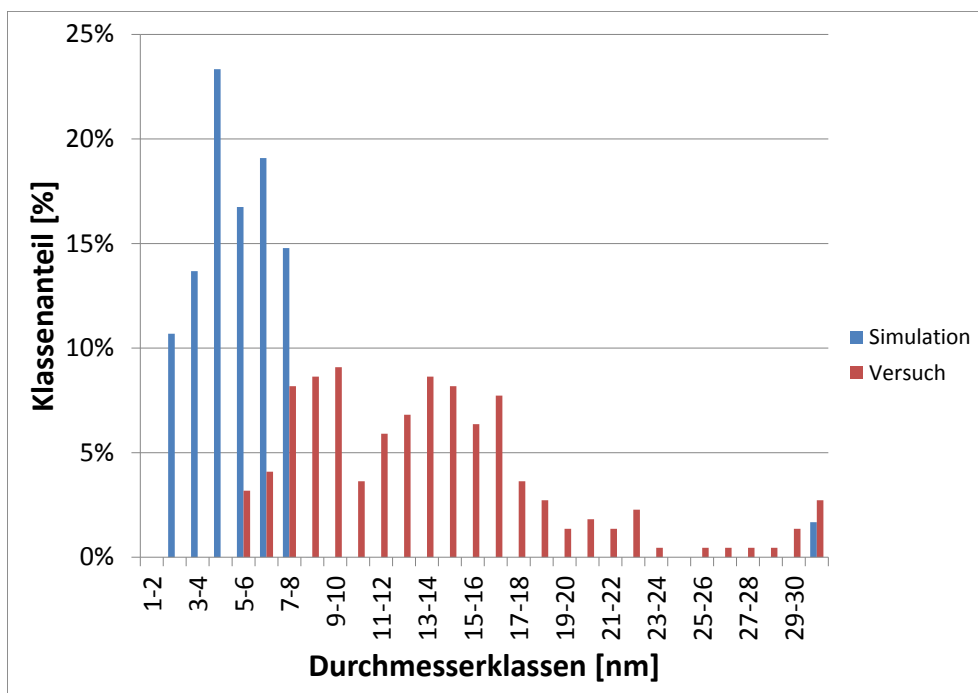


Abbildung A.11: TKSE 8 bei 950 °C 1000 Sekunden Haltezeit



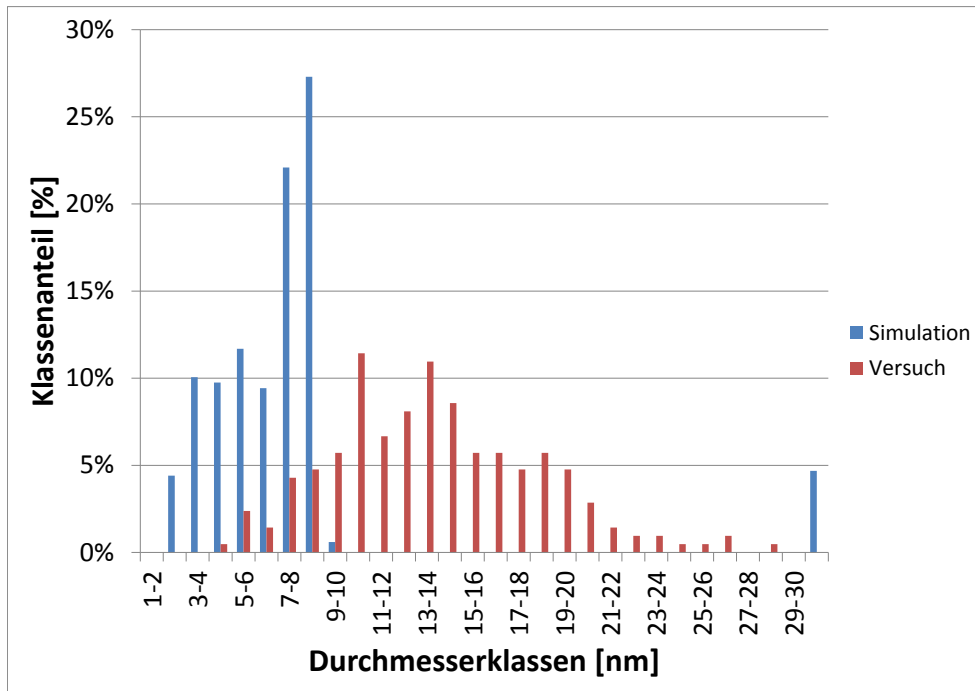


Abbildung A.12: TKSE 8 bei 950 °C 3600 Sekunden Haltezeit

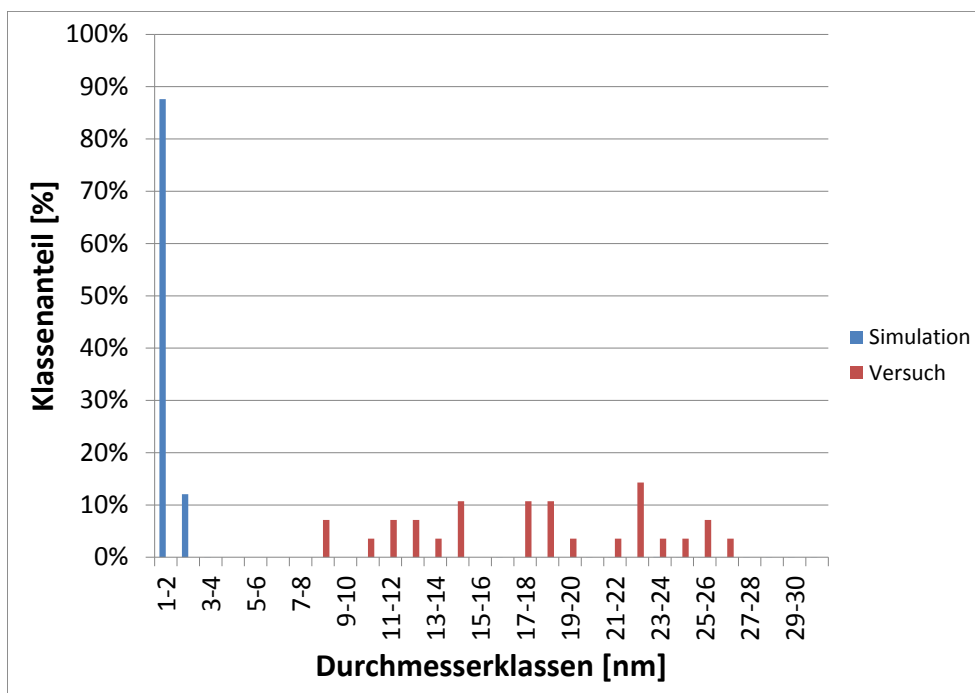


Abbildung A.13: TKSE 8 bei 900 °C 10 Sekunden Haltezeit

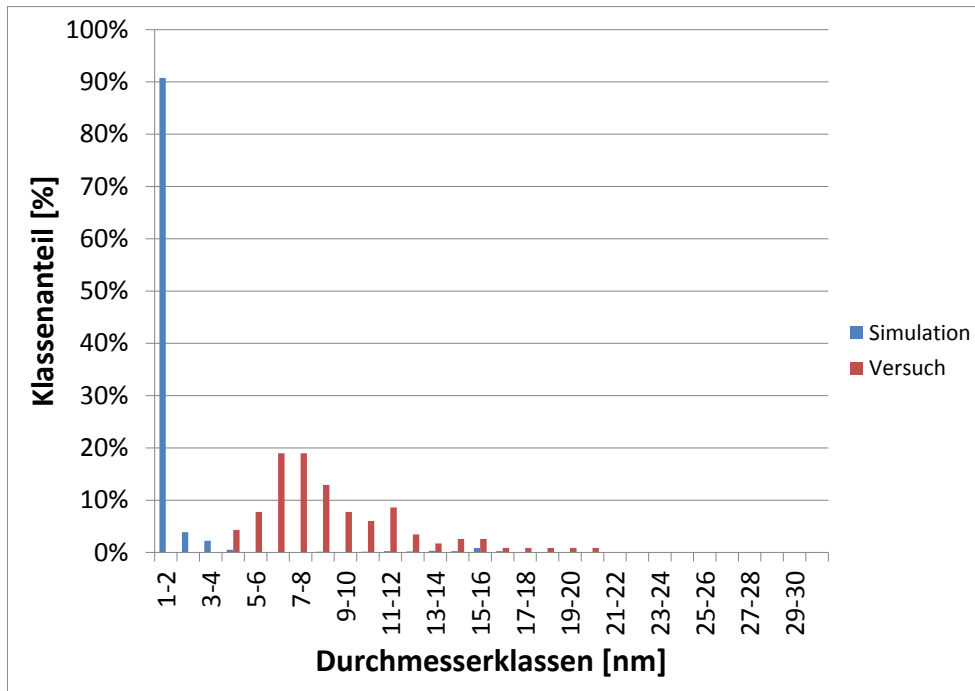


Abbildung A.14: TKSE 8 bei 900 °C 100 Sekunden Haltezeit

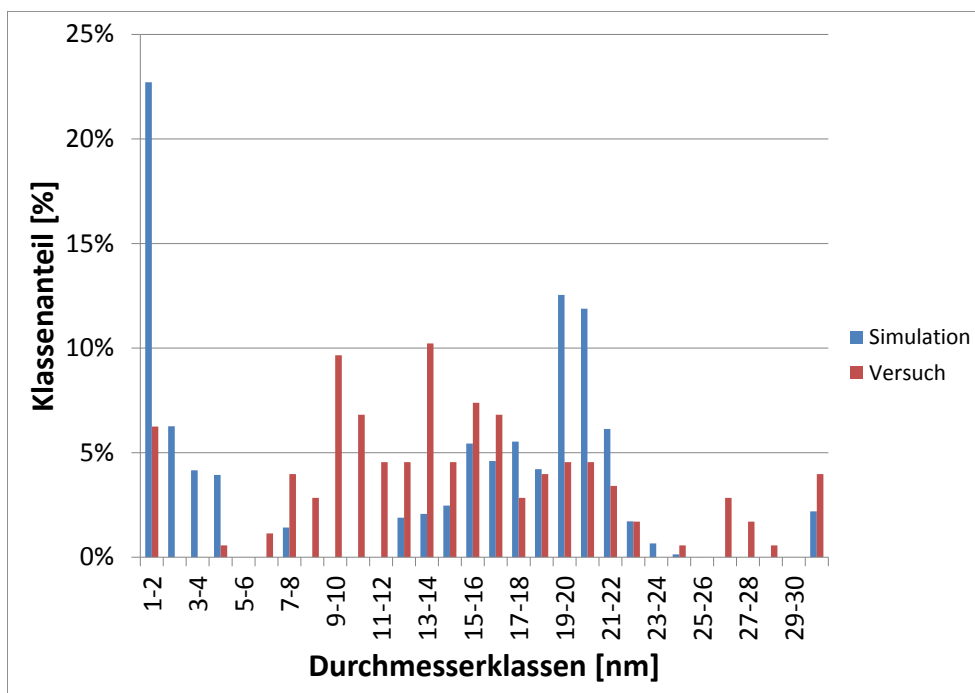


Abbildung A.15: TKSE 8 bei 900 °C 1000 Sekunden Haltezeit

### A.2.3 TKSE 14 - Nb

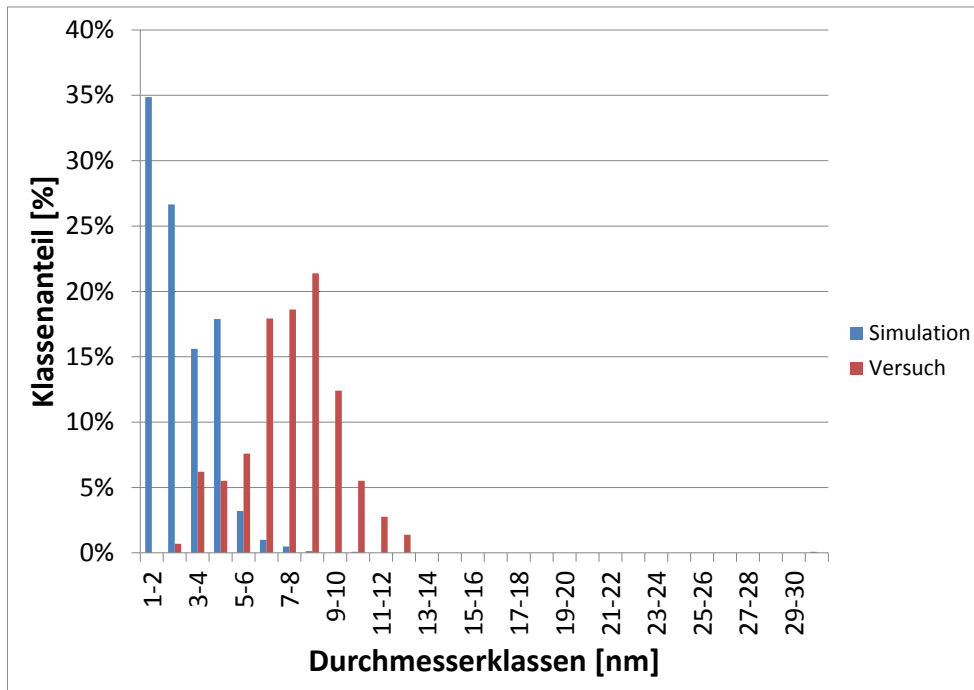


Abbildung A.16: TKSE 14 bei 950 °C 1 Sekunden Haltezeit

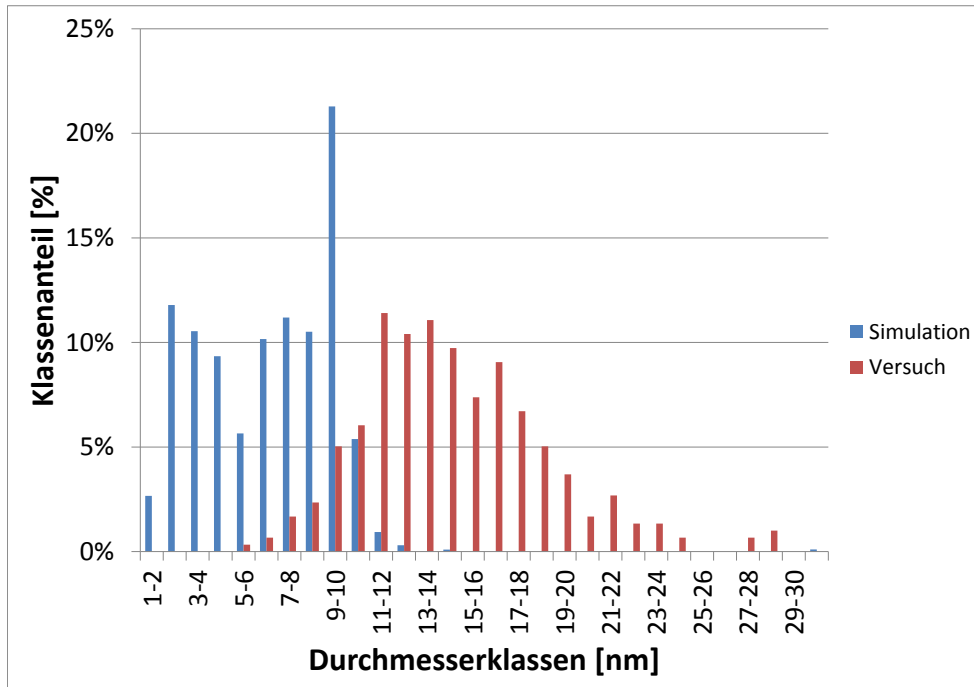


Abbildung A.17: TKSE 14 bei 950 °C 100 Sekunden Haltezeit

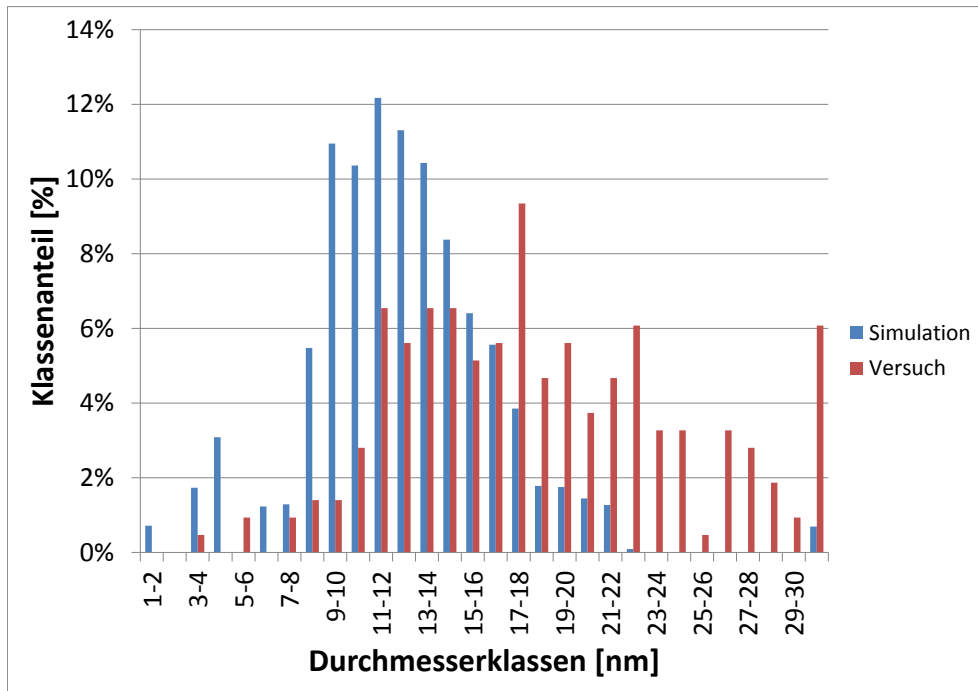


Abbildung A.18: TKSE 14 bei 950 °C 3600 Sekunden Haltezeit

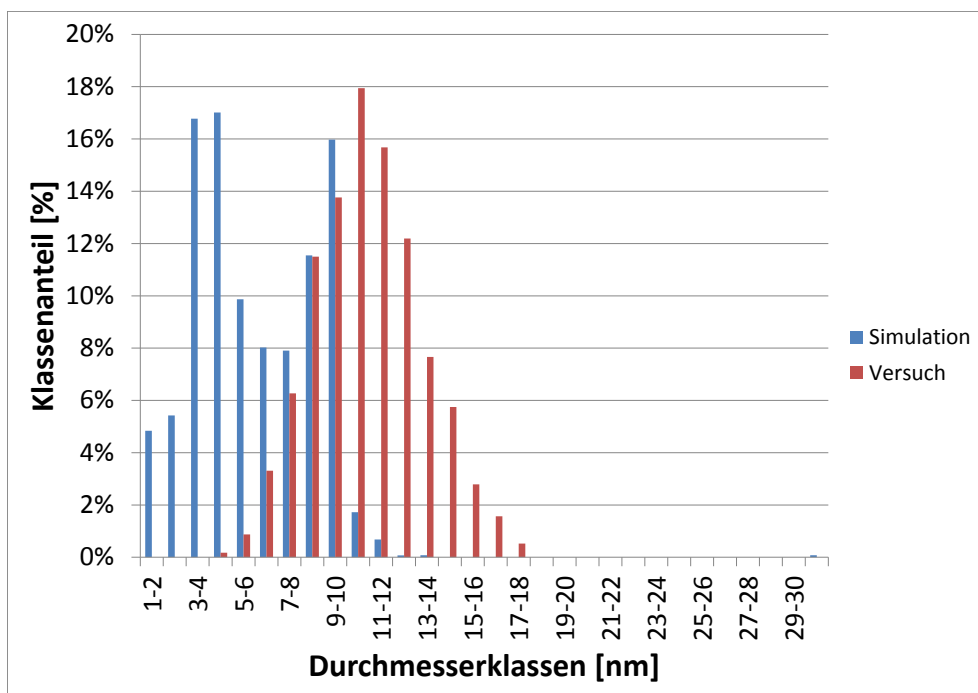


Abbildung A.19: TKSE 14 bei 900 °C 100 Sekunden Haltezeit

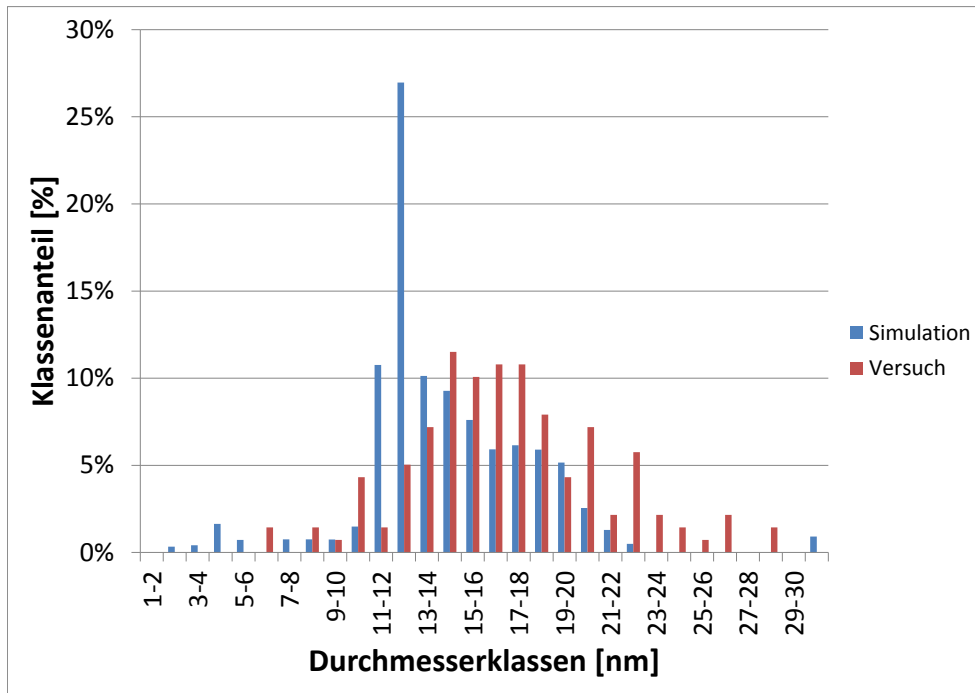


Abbildung A.20: TKSE 14 bei 900 °C 10000 Sekunden Haltezeit

#### A.2.4 TKSE 15 - V

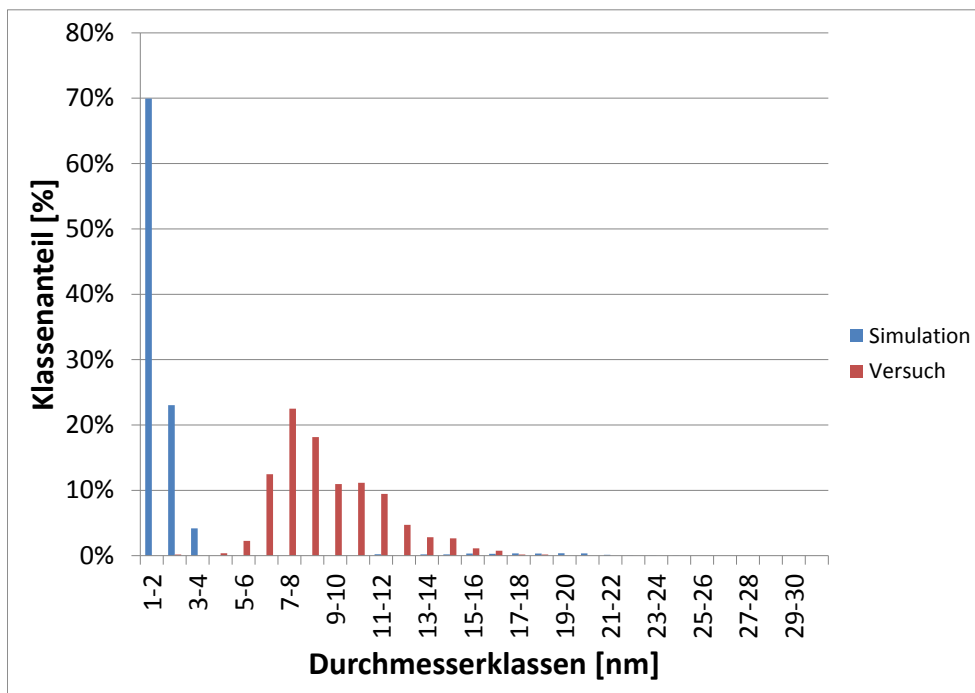


Abbildung A.21: TKSE 15 bei 900 °C 100 Sekunden Haltezeit

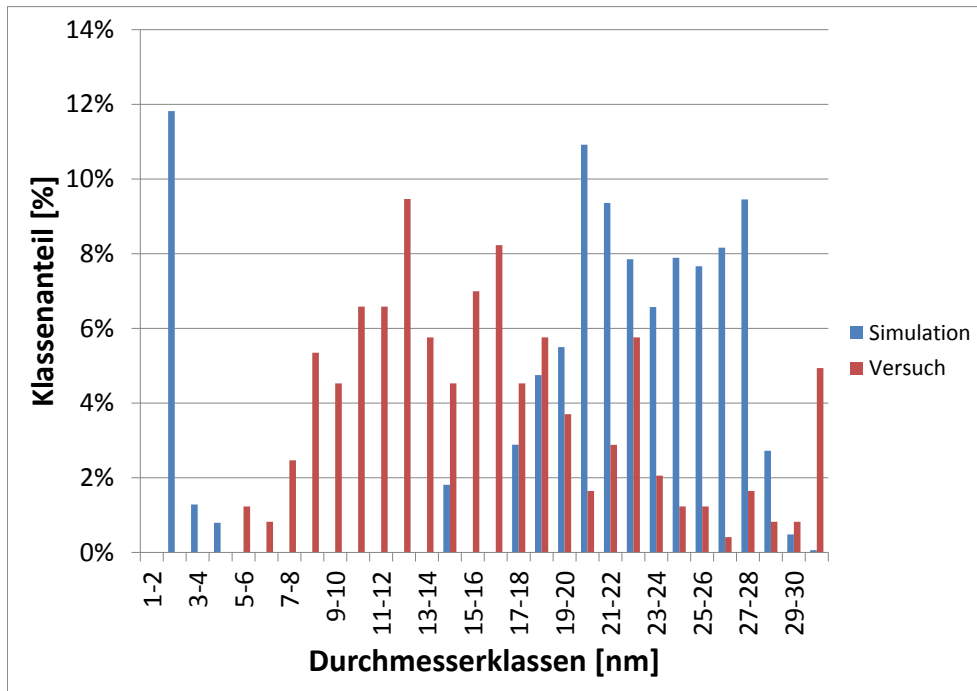


Abbildung A.22: TKSE 15 bei 900 °C 1000 Sekunden Haltezeit

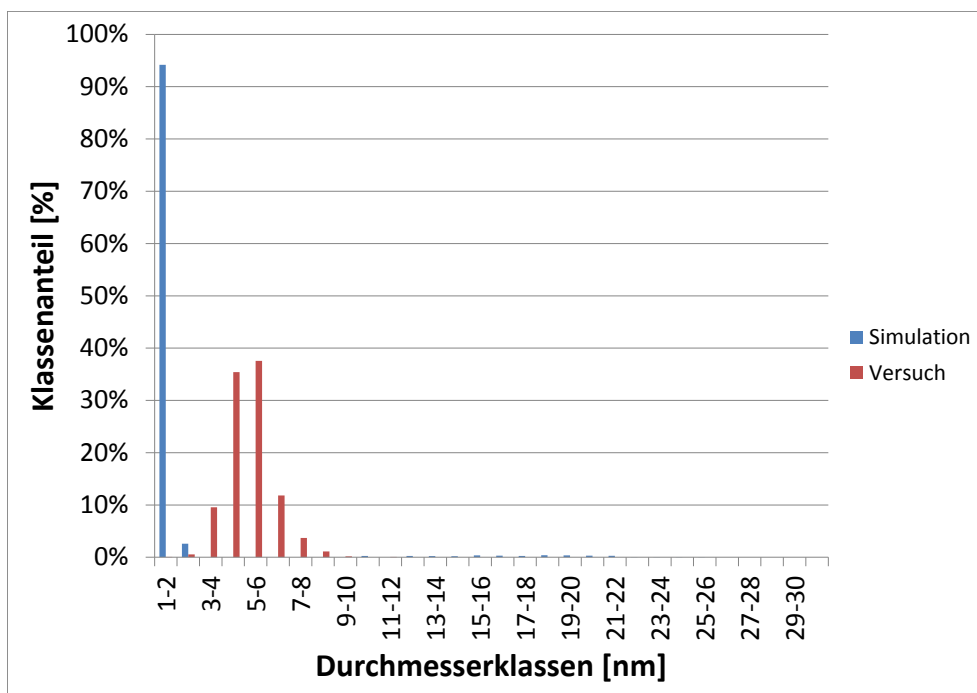


Abbildung A.23: TKSE 15 bei 850 °C 100 Sekunden Haltezeit

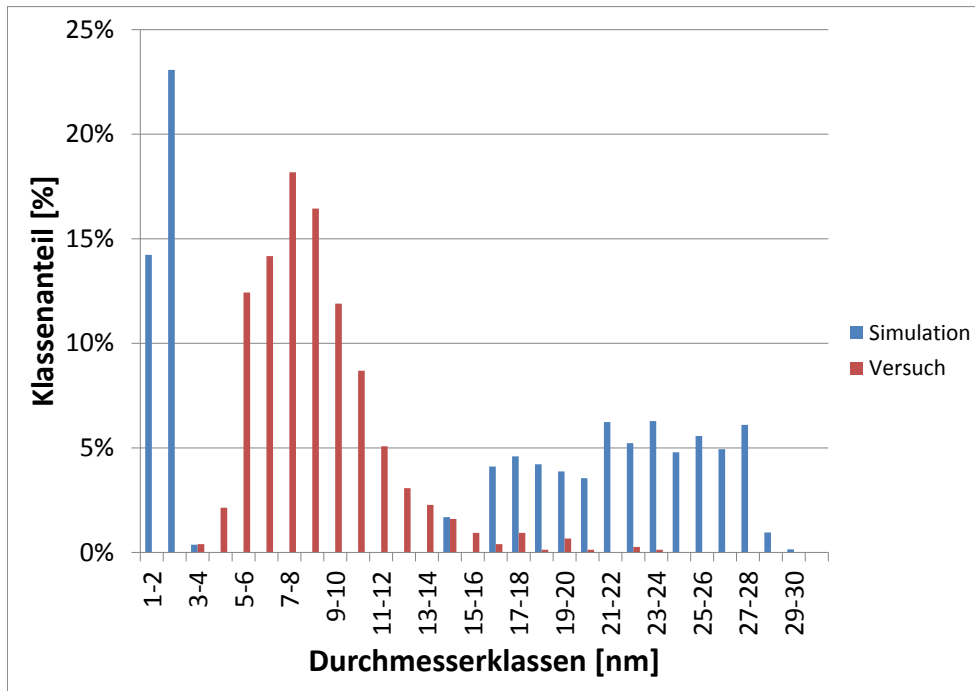


Abbildung A.24: TKSE 15 bei 850 °C 1000 Sekunden Haltezeit

## A.3 Validierung der Entfestigungsdaten

### A.3.1 TKSE 6 - Nb

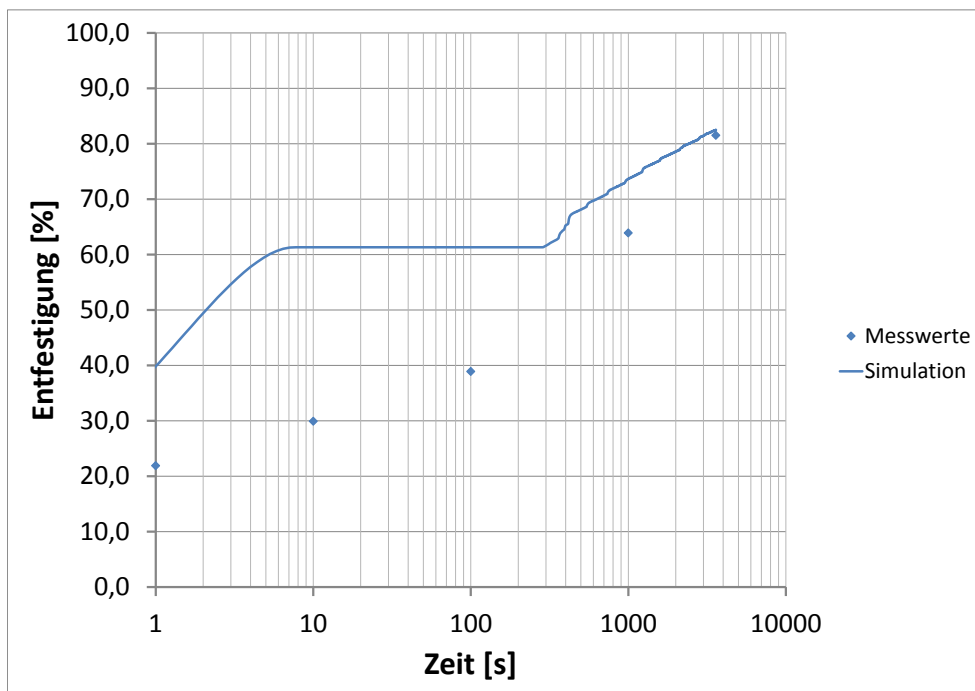


Abbildung A.25: TKSE 6: Entfestigungskinetik bei 950 °C

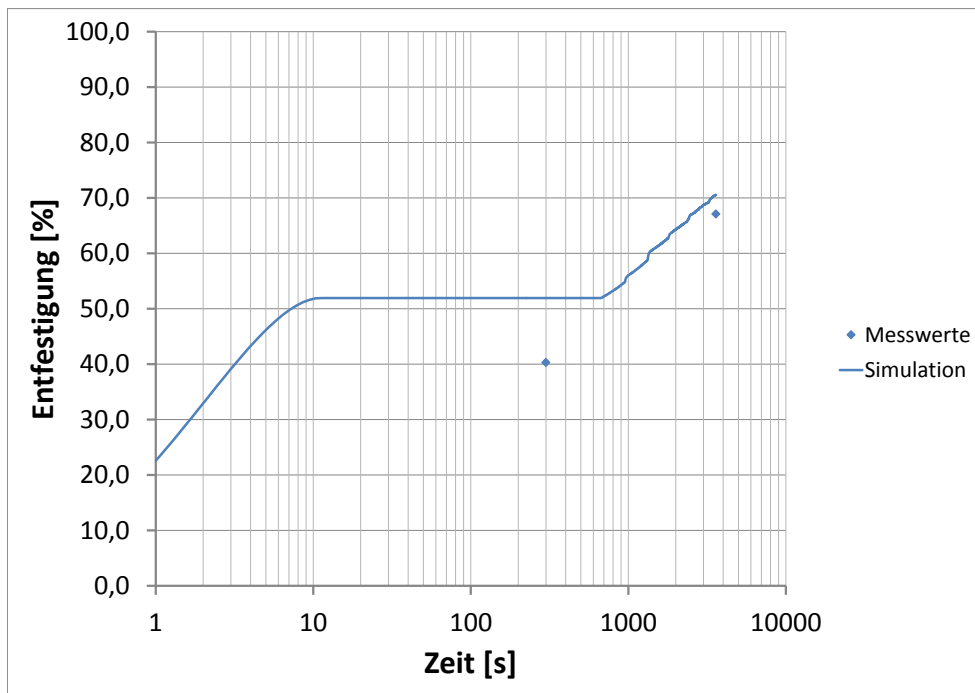


Abbildung A.26: TKSE 6: Entfestigungskinetik bei 900 °C

### A.3.2 TKSE 8 - V

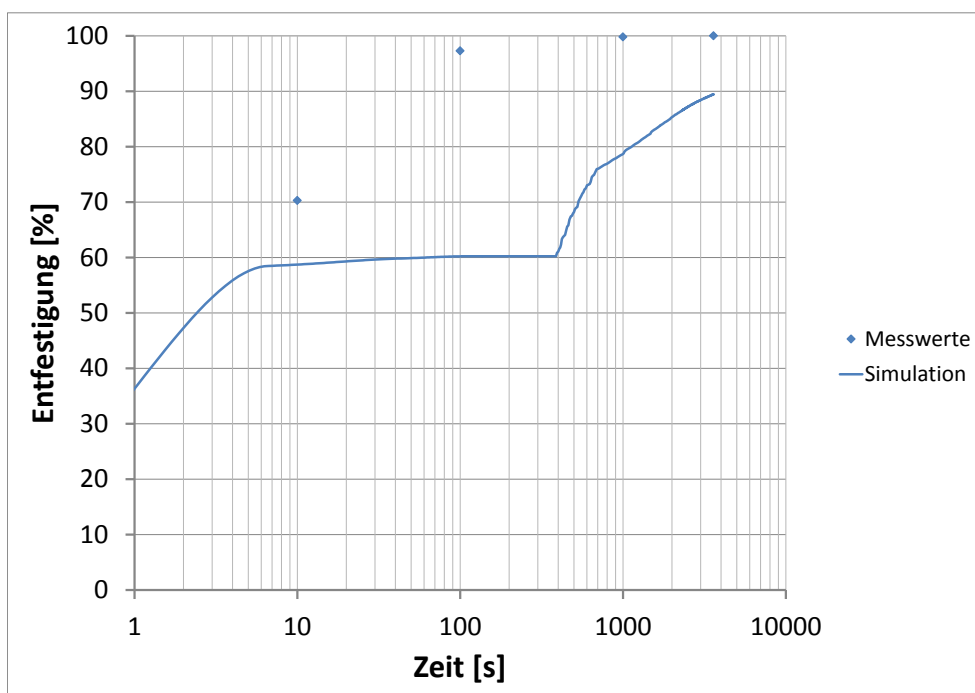


Abbildung A.27: TKSE 8: Entfestigungskinetik bei 950 °C



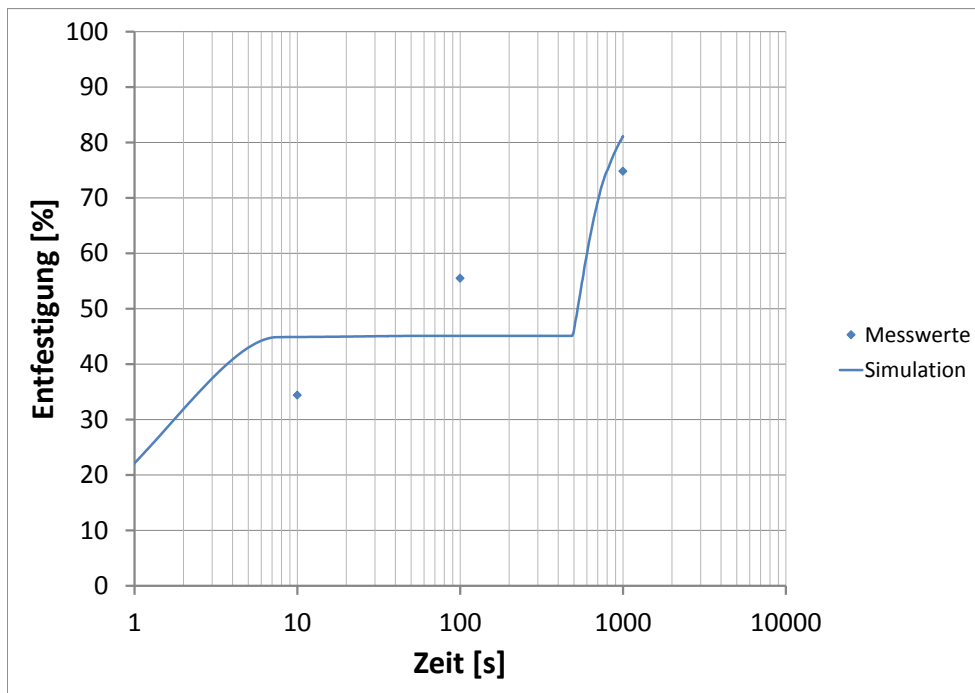


Abbildung A.28: TKSE 8: Entfestigungskinetik bei 900 °C

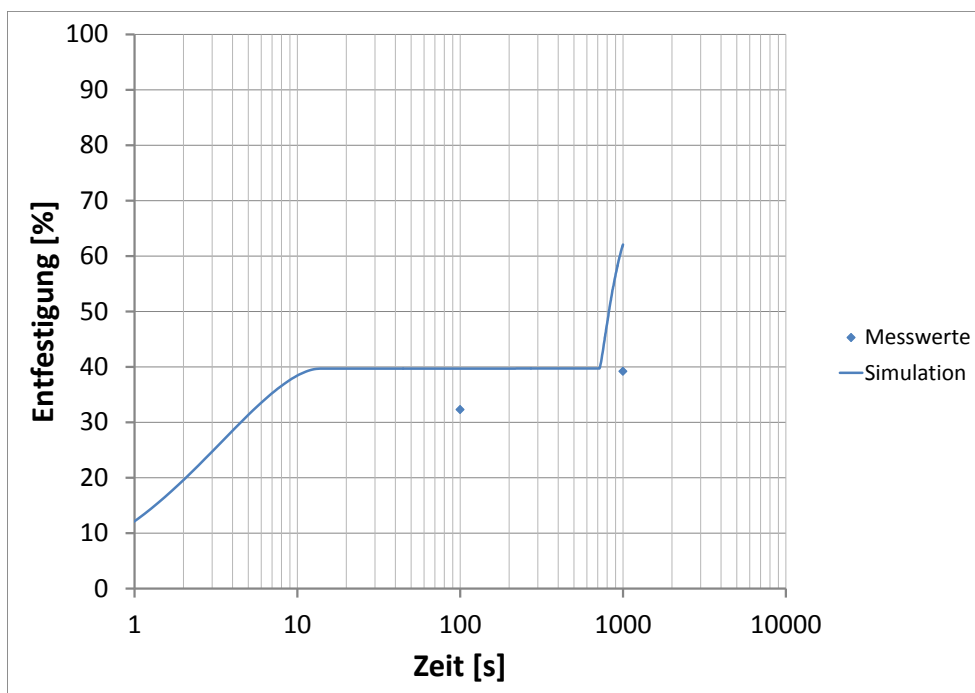


Abbildung A.29: TKSE 8: Entfestigungskinetik bei 850 °C

### A.3.3 TKSE 14 - Nb

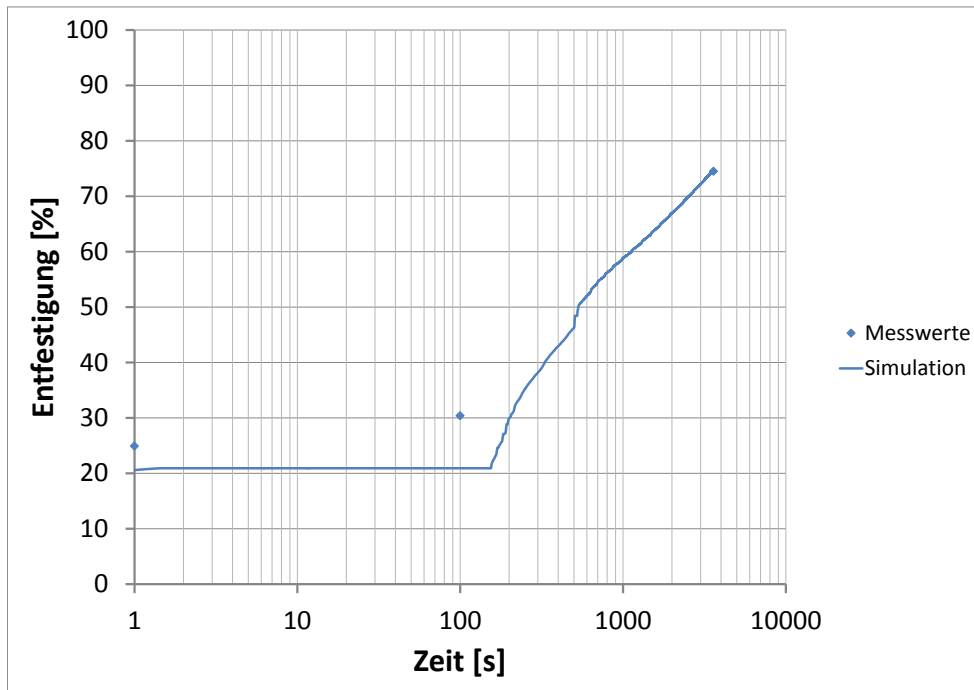


Abbildung A.30: TKSE 14: Entfestigungskinetik bei 950 °C

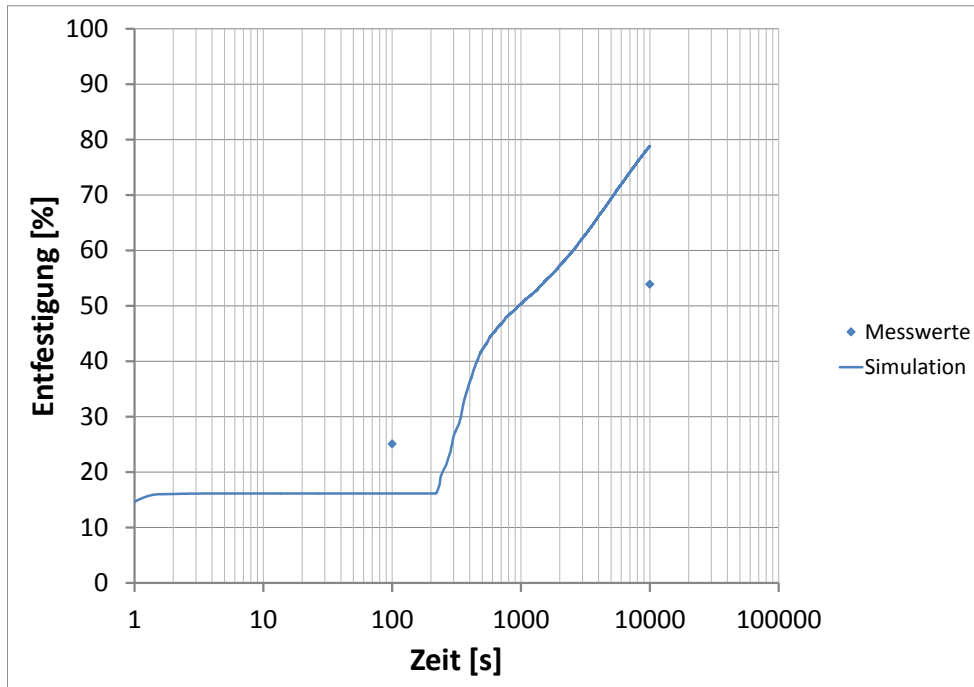


Abbildung A.31: TKSE 14: Entfestigungskinetik bei 900 °C

### A.3.4 TKSE 15 - V

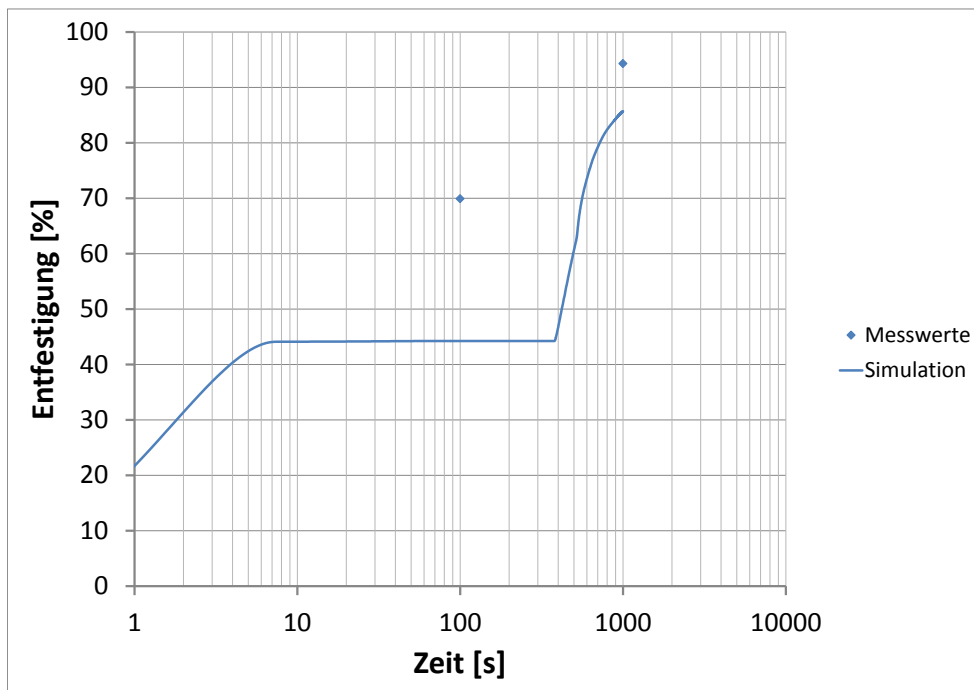


Abbildung A.32: TKSE 15: Entfestigungskinetik bei 900 °C

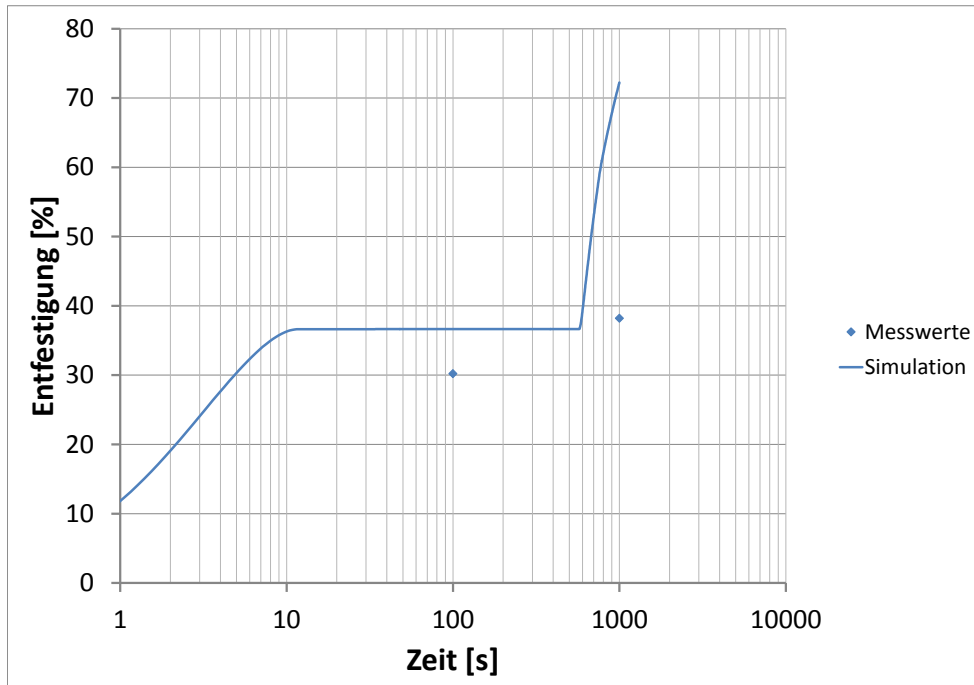


Abbildung A.33: TKSE 15: Entfestigungskinetik bei 850 °C

# Literaturverzeichnis

- [1] PAUL, G. ; KHLOPKOV, K. ; SCHWANKE, C. ; ZUAZO, I. ; BARGES, P. ; REMY, B. ; PETITGAND, G. ; SOLER, M. ; LLANOS, L. ; PEREDA, B. ; LÓPEZ, B. ; Tervonen, H. ; PORTER, D. ; SELLEBY, M. ; LINDAHL, B. ; HALLSTEDT, B. ; LIU, S. ; CHOLEWA, J. ; MACLAREN, I. ; CRAVEN, A.: PRECIPITATION IN HIGH MANGANESE STEELS - Final Report (draft Version) / European Commission Research Fund for Coal and Steel. 2015. – Forschungsbericht
- [2] SCHWANKE, C. ; KHLOPKOV, K. ; PAUL, G.: Simulation of the precipitation process in high manganese steels using thermodynamic databases. In: *HMnS 2014 - Proceedings*, 2014
- [3] FROMMEYER, G.: Cooking Steel for the Cars of Tomorrow. In: *Max-Planck-Research* Vol. 36 (2004)
- [4] SCOTT, Colin ; REMY, Blandine ; COLLET, Jean-Louis ; CAEL, Aurelie ; BAO, Cuimin ; DANOIX, Frederic ; MALARD, Benoît ; CURFS, Caroline: Precipitation strengthening in high manganese austenitic TWIP steels. In: *Int. J. Mat. Res.* Vol. 102 (2011), S. 538–549
- [5] KANG, S. E. ; TULING, A. ; LAU, I. ; BANERJEE, J. R. ; MINTZ, B.: The hot ductility of Nb/V containing high Al, TWIP steels. In: *Materials Science and Technology* Vol. 27 (2011), S. 909–915
- [6] ROOS, E. ; MAILE, K.: *Werkstoffkunde für Ingenieure*. Springer Verlag, 2011
- [7] OKAGUCHI, Shuji ; HASHIMOTO, Tamotsu: Computer Model for Prediction of Carbonitride Precipitation during Hot Working in Nb-Ti Bearing HSLA Steels. In: *ISIJ International* Vol. 32 (1992), S. 283–290
- [8] MIESZCZAK, L.: *Charakterisierung der Werkstoffeigenschaften von Hochmangan Stählen*. 2012. – Unveröffentlichter Bericht
- [9] BORSALI, R. (Hrsg.) ; R. PECORA (Hrsg.): *Soft-Matter Characterization*. Springer, 2008
- [10] YONG, Q. L.: Secondary phases in steels. In: *Metallurgical Industry Press* (2006). – Chinesisch
- [11] SAWAHATA, A. ; ENOMOTO, M. ; OKUDA, K. ; YAMASHITA, T.: Simulation of TiC precipitation on Ti-added low carbon steel. In: *Tetsu to Hagane* Vol. 1 (2008), S. 21–29

- [12] MAUGIS, Philippe ; GOUNÉ, Mohamed: Kinetics of vanadium carbonitride precipitation in steel: A computer model. In: *Acta Materialia* Vol. 53 (2005), S. 3359–3367
- [13] GLADMAN, T.: *The physical metallurgy of microalloyed steels*. Institute of Materials, 1997
- [14] ZUROB, H. S. ; HUTCHINSON, C. R. ; BRECHET, Y. ; PURDY, G.: Modeling recrystallization of microalloyed austenite: effect of coupling recovery, precipitation and recrystallization. In: *Acta Materialia* Vol. 50 (2002), S. 3075–3092
- [15] THYSSENKRUPP STEEL EUROPE AG: *Interner Laborbericht*. 2010
- [16] CHATEAU, J. P. ; DUMAY, A. ; ALLAIN, S. ; JAQES, A.: Precipitation hardening of a FeMnC TWIP steel by vanadium carbides. In: *Journal of Physics: Conference Series* Vol. 240 (2010), S. 1–4. <http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/240/1/012023>. – DOI 10.1088/1742-6596/240/1/012023
- [17] KOYAMA, Motomichi ; AKIYAMA, Eiji ; SAWAGUCHI, Takahiro ; RAABE, Dierk ; TSUZAKI, Kaneaki: Hydrogen-induced cracking at grain and twin boundaries in an Fe-Mn-C austenitic steel. In: *Scripta Materialia*, Vorläufiger Druck (2012), S. –. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2011.12.015>. – DOI 10.1016/j.scriptamat.2011.12.015
- [18] LEE, Sung M. ; LEE, Jai Y.: The effect of the Interface Character of TiC Particles on Hydrogen trapping in Steel. In: *Acta metall.* Vol. 35 (1987), S. 2695–2700
- [19] GIBBS, J. W.: On the equilibrium of heterogeneous substances. In: *Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences* Vol. 3 (1874), S. 108–248 und 343–524
- [20] AKAMATSU, Satoshi ; SENUMA, Takehide ; HASEBE, Mitsuhiro: Generalized Nb(C,N) Precipitation Model Applicable to Extra Low Carbon Steel. In: *ISIJ International* Vol. 32 (1992), S. 275–282
- [21] BOMBAC, David: *Atomistic Simulations of Precipitation Kinetics in Multi-component Interstitial/Substitutional Alloys*, University of Ljubljana, Diss., 2012
- [22] LIU, W. J. ; JONAS, J. J.: Nucleation Kinetics of Ti Carbonitride in Microalloyed Austenite. In: *Metallurgical Transactions A* Vol. 20A (1989), S. 689–697
- [23] NUNZIO, P. E. D.: Control of the Precipitation Behaviour during integrated Casting and Rolling Process / Centro Sviluppo Materiali S.p.A. 2002. – Forschungsbericht. – Final Subreport iV
- [24] SAITO, Yoshiyuki ; SHIGA, Chiaki ; ENAMI, Teiichi: Computer simulation of carbonitride precipitation in high strength low alloy (HSLA) steels. In: *THERMEC-88* Vol. 2 (1988), S. 753–760

- [25] WANG, Zhenqiang ; YONG, Qilong ; SUN, Xinjun ; YANG, Zhigang ; LI, Zhaodong ; ZHANG, Chi ; WENG, Yuqing: An Analytical Model for the Kinetics of Strain-induced Precipitation in Titanium Micro-alloyed Steels. In: *ISIJ International* Vol. 52 (2012), S. 1661–1669
- [26] VEHKAMÄKI, Hanna: *Classical Nucleation Theory in Multicomponent Systems*. Springer, 2006
- [27] LAPLACE, P.: *Traite de Mechanique Celeste*. Bd. Vol. 4. Coucier, Paris, 1806
- [28] THOMSON, W.: On the equilibrium of vapour at a curved surface of liquid. In: *Proc. Roy. Soc.* Vol. 7 (1870), S. 63–69
- [29] THOMSON, W.: On the equilibrium of vapour at a curved surface of liquid. In: *Phil. Mag.* Vol. 42 (1871), S. 448–452
- [30] THOMSON, J. J.: *Application of Dynamics to Physics and Chemistry*. Macmillan, London, 1888
- [31] OSTWALD, W.: Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächenspannung fester Körper. In: *Z. Phys. Chem.* Vol. 34 (1900), S. 495–503
- [32] GIBBS, J. W.: *The scientific papers of J. Willard Gibbs*. Bd. Vol. 1. Longmans, Green and Company, 1906
- [33] BECKER, R. ; DÖRING, W.: Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen. In: *Ann. Phys.* Vol. 24 (1935), S. 719–752
- [34] ZELDOVICH, J.: Theory of the formation of a new phase, cavitation. In: *Zh. Eksp. Theor. Fiz.* Vol. 12 (1942), S. 525–538
- [35] ZELDOVICH, J.: On the theory of a new phase formation; cavitation. In: *Acta Physicochimica URSS* Vol. 18 (1943), Nr. 1, S. 1–22
- [36] GOTTSTEIN, Günter: *Physikalische Grundlagen der Metallkunde*. 3. Springer, 2007
- [37] *Kapitel* Chapter 6 - Nucleation in solids. In: RUSSEL, K. C.: *Phase Transformations*. American society for metals, 1968, S. 219–268
- [38] RAJEK, Hans-Joachim: *Computer simulation of precipitation kinetics in solid metals and application to the complex power plant steel CB8*, Technische Universität Graz, Diss., 2005
- [39] CAHN, John W.: The kinetics of grain boundary nucleated reactions. In: *Acta Metallurgica* Vol. 4 (1956), S. 449–459
- [40] BARIN, I.: *Thermochemical Data of Pure Substances, Third Edition*. Wiley-VCH Verlag, 2008
- [41] MEYER, Lutz: Über die Auflösung, Ausscheidung und aushärtende Wirkung von Niob in unlegiertem Stahl. In: *Z. Metallkde.* Vol. 58 (1967), S. 334–339

- [42] INOUE, K. ; ISHIKAWA, N. ; OHNUMA, I. ; OHTANI, H. ; ISHIDA, K.: Calculation of Phase Equilibria between Austenite and (Nb, Ti, V)(C,N) in Microalloyed Steels. In: *ISIJ International* Vol. 41 (2001), S. 175–182
- [43] DEIKE, R.: Einfluß von Spurenelementen auf die eutektische Erstarrung und die eutektoide Umwandlung von Gußeisen. In: *Giesserei* Vol. 6 (1999), S. 175–182
- [44] IRVINE, K. J. ; PICKERING, F.B. ; GLADMAN, T.: Grain-refined C-Mn Steels. In: *Iron Steel Inst.* Vol. 205 (1967), S. 161–182
- [45] INOUE, Ken ; OHNUMA, Ikuo ; OHTANI, Hiroshi ; ISHIDA, Kiyohito ; NISHIZAWA, Taiji: Solubility Product of TiN in Austenite. In: *ISIJ International* Vol. 38 (1998), S. 991–997
- [46] LIU, W. J. ; JONAS, J. J.: Characterisation of critical nucleus/matrix interface: application to Cu-Co alloys and microalloyed austenite. In: *Materials Science and Technology* Vol. 5 (1989), S. 8–12
- [47] AARONSON, H. I. ; LEE, J. K.: The kinetic equations of solid-solid nucleation theory. In: *Lectures on the Theory of Phase Transformations*, 1975
- [48] KOLMOGOROV, A. N.: Static theory of metals crystallization. In: *Izv. Akad. Nauk SSSR. Ser. Mater.* Vol. 1 (1937), S. 355–359
- [49] JOHNSON, W. A. ; MEHL, R. F.: Reaction kinetics in processes of nucleation and growth. In: *Transaction of the Metallurgical Society of AIME* Vol. 8 (1939), S. 396–415
- [50] AVRAMI, Melvin: Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change. III. In: *Journal of Chemical Physics* Vol. 9 (1941), S. 177–184
- [51] DUTTA, B. ; PALMIERE, E.J. ; SELLARS, C. M.: Modelling the Kinetics of Strain induced Precipitation in Nb Microalloyed Steels. In: *Acta Materialia* Vol. 49 (2001), S. 785–794
- [52] ZENER, Clarence: Theory of Growth of Spherical Precipitates from Solid Solution. In: *Journal of applied Physics* Vol. 20 (1949), S. 950–953
- [53] HILLERT, M. ; STAFFANSON, L. I.: Thermodynamic Analysis of Carbonic Precipitate. In: *Acta Chemica Scandinavica* Vol. 24(10) (1970), S. 3618
- [54] CAHN, J. W.: Nucleation on dislocations. In: *Acta Metallurgica* Vol. 5(3) (1957), S. 169–172
- [55] UMEMOTO, M. ; OHTSUKA, H. ; TAMURA, I.: Estimation of Ferrite Grain Size Formed From Work-hardened Austenite. In: *Proc. of Thermec-88 Tokyo Japan*, 1988
- [56] SELLARS, C. M.: The physical metallurgy of hot working. In: *Hot working and Forming Processes*, 1980

- [57] SPEER, J. G. ; MICHAEL, J. R. ; HANSEN, S. S.: Carbonitride precipitation in niobium/vanadium microalloyed steels. In: *Metallurgical Transactions A* Vol. 18 (1987), S. 211–222
- [58] KASHCHIEV, D.: *Nucleation: Basic theory with applications*. Butterworth-Heinemann, 2000. – Chapter 5
- [59] WERT, C. ; ZENER, C.: Interference of growing spherical precipitate particles. In: *Journal of Applied Physics* Vol. 21 (1950), S. 5–8
- [60] PEREZ, M. ; DUMONT, M. ; ACEVEDO-REYES, D.: Implementation of classical nucleation and growth theories for precipitation. In: *Acta Materialia* Vol. 56 (2008), S. 2119–2132
- [61] KOZESCHNIK, E. ; SVOBODA, J. ; FRATZL, P. ; FISCHER, F. D.: Modelling of kinetics in multi-component multi-phase systems with spherical precipitates II: Numerical solution and application. In: *Materials Science & Engineering, A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing* Vol. 385 (2004), S. 157–165
- [62] BUSCH, P. ; ETZOLD, U. ; FRIEDEL, F. ; MARX, V. ; ZIMMERMANN, E.: *Methoden der metallkundlichen Analyse in der Stahlindustrie*. 2009. – Internes Dokument, ThyssenKrupp Steel Europe AG
- [63] KÖNIG, P. ; SCHOLZ, W. ; ULMER, H.: Wechselwirkung von Aluminium, Vanadin und Stickstoff in aluminiumberuhigten, mit Vanadin und Stickstoff legierten schweißbaren Baustählen mit rd. 0,2% C und 1,5% Mn. In: *Archiv für das Hüttenwesen* Vol. 8 (1961), S. 541–556
- [64] FIORI, F. ; ALBERTINI, G. ; GIRARDIN, E. ; GIULIANI, A. ; MANESCU, A. ; RUSTICHELLI, F.: Neutron and synchrotron radiation non-destructive methods for the characterisation of materials for different applications. In: *Journal of Alloys and Compounds* Vol. 382 (2004), S. 39–45. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.05.071>. – DOI 10.1016/j.jallcom.2004.05.071
- [65] JACKSON, Andrew J.: Introduction to Small-Angle Neutron Scattering and Neutron Reflectometry / NIST Center for Neutron Research. Version: 2008. [www.ncnr.nist.gov/summerschool/ss08/pdf/SANS\\_NR\\_Intro.pdf](http://www.ncnr.nist.gov/summerschool/ss08/pdf/SANS_NR_Intro.pdf). 2008. – Forschungsbericht
- [66] FERNÁNDEZ, A. I. ; LÓPEZ, B. ; RODRIGUEZ-IBABE, J. M.: Relationship between the austenite recrystallized fraction and the softening measured from interrupted torsion test technique. In: *Scripta Materialia* Vol. 40 (1999), S. 543
- [67] BRANDENBURG, V.: *Einflüsse auf das Rekristallisationsverhalten eines weichen, kontinuierlich geglühten ULC-Stahls unter besonderer Berücksichtigung der Gefügeeinstellung*, RWTH Aachen, Diss., 2003
- [68] THIRY, M.: *Informationen zur SANS-Messung*. 01 2015. – E-Mail



- [69] BENZ, R. ; ELLIOT, J. F. ; CHIPMAN, J.: Thermodynamics of the Solid Phases in the System Fe-Mn-C. In: *Metallurgical Transactions* Vol. 4 (1973), S. 1975–1985
- [70] SHOHOJI, N.: Carbon solubilities in iron at elevated temperatures analysed by statistical thermodynamics. In: *Materials Science and Technology* Vol. 3 (1987), S. 404–410
- [71] CHIPMAN, J.: Thermodynamics and Phase Diagram of the Fe-C System. In: *Metallurgical Transactions* Vol. 3 (1972), S. 55–64
- [72] BRANDIS, H. ; PREISENDANZ, H. ; SCHÜLER, P.: Untersuchungen über den Einfluß der Legierungselemente Chrom, Molybdän und Wolfram auf die Aktivität des Kohlenstoffes in Fe-X-C-Legierungen im Temperaturbereich von 900 bis 1100 °C. In: *Thyssen Edelst. Techn. Ber.* Vol. 6 (1980), S. 155–197
- [73] FOSTER, J.S. ; DOOLEY, D. W.: Thermodynamics of interstitial-F.C.C. Solutions based upon kinetic Considerations. In: *Acta Metallurgica* Vol. 25 (1977), S. 759–765
- [74] KHLOPKOV, K. ; PAUL, G. ; PRETORIUS, T.: Characterization and Modelling of Softening Kinetics during Hot Deformation in Modern Steels. In: *Materials Science Forum* Vol. 762 (2013), S. 134–139
- [75] ZUROB, H. S. ; BRECHET, Y. ; PURDY, G.: A model for the competition of precipitation and recrystallization in deformed austenite. In: *Acta Materialia* Vol. 49 (2001), S. 4183–4190
- [76] FUJITA, N. ; BHADESHIA, H. K. D. H.: Modelling precipitation of niobium carbide in austenite: multicomponent diffusion, capillarity and coarsening. In: *Materials Science and Technology* Vol. 17 (2001), S. 403–408
- [77] KHLOPKOV, K.: *Unveröffentlichte interne Modellentwicklung.* 2012
- [78] SOMOILOV, A. ; BUCHMAYR, B.: Diffusion-controlled growth of carbonitride precipitates in titanium/niobium microalloyed steels. In: *Phase Transformations During the Thermal/Mechanical Processing of Steel; Vancouver, 1995*, S. 67–77
- [79] SONDEREGGER, B. ; KOZESCHNIK, E.: Generalized Nearest-Neighbor Broken-Bond Analysis of Randomly Oriented Coherent Interfaces in Multicomponent Fcc and Bcc Structures. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* Vol. 40A (2009), S. 499–505
- [80] SONDEREGGER, Bernhard ; HOLZER, Ivan ; KOZESCHNIK, Ernst: Calculation of Energies of coherent Interfaces and Application to the Nucleation, Growth and Coarsening of Precipitates. In: *Materials Science Forum* Vol. 638-642 (2010), S. 2730–2735
- [81] CAHN, J. W.: The impurity-drag effect in grain boundary motion. In: *Acta Metallurgica* Vol. 9 (1962), S. 789–798

- [82] KLEBER, S.: *Physikalische Simulation eigenschaftsbestimmender Vorgänge beim thermomechanischen Walzen*, Technische Universität Graz, Diss., 1998
- [83] ASHBY, M. F. ; EBELING, R.: On the Determination of the Number, Size, Spacing, and Volume Fraction of Spherical Second-Phase Particles from Extraction Replicas. In: *Transaction of the Metallurgical Society of AIME* Vol. 236 (1966), S. 1396–1404